
Modelado y procesamiento láser de Titanio para aplicaciones en ingeniería de superficies y desarrollo de aleaciones



Tesis doctoral

Ángel Rodríguez Carballo

Departamento de Ingeniería Naval e Industrial
Escuela Politécnica Superior
Universidade da Coruña

Enero 2020

Modelado y procesado láser de Titanio para aplicaciones en ingeniería de superficies y desarrollo de aleaciones

Tesis doctoral
Ángel Rodríguez Carballo

Dirigida por los Doctores

María J. Tobar Vidal
José M. Amado Paz

Departamento de Ingeniería Naval e Industrial
Escuela Politécnica Superior
Universidade da Coruña

Enero 2020

Agradecimientos

Quiero agradecer en especial a mis padres por educarme tal y como soy y por alentarme permanentemente a estudiar y a aprender cosas nuevas. Sin ellos no sería la persona que soy hoy y sin su apoyo durante todos estos años este trabajo no habría sido posible. Quiero agradecer a mi hermana por estar también siempre ahí y en general por ser la mejor hermana del mundo. A mis abuelos por todo el cariño que siempre me han dado. Quiero agradecer a Vanessa por acompañarme en este trayecto, por apoyarme incondicionalmente en cualquier cosa que quiero hacer y por darme su cariño y animarme todos los días.

Quiero agradecer a todos mis compañeros del Laboratorio de Aplicaciones Industriales del Láser de la Universidad de la Coruña por la ayuda recibida a lo largo de los años y por todas cosas que he aprendido durante el camino. Quiero agradecer a María J. Tobar Vidal por ejercer siempre de guía en mi carrera como investigador. Cuando necesito poner orden en mis pensamientos, sé que hablar con ella es la vía más rápida para hacerlo. Siempre ha sabido orientarme y dirigirme de la mejor manera posible para sacar a flote mi trabajo. Su gran capacidad de análisis, y su meticulosidad y esfuerzo a la hora de revisar este manuscrito han hecho que este trabajo sea posible. También a José M. Amado Paz por estar dispuesto a ayudarme siempre que lo he necesitado. Cuando he tenido dudas sobre como realizar algún experimento, ahí ha estado para ofrecerme sin reparos toda su voluntad, experiencia y conocimientos. Su continua curiosidad e interés ante cualquier problema o cuestión que se cruce en su camino, es un modelo de referencia para lo que a mi juicio significa ser un buen investigador. A Armando J. Yáñez Casal por ofrecerme la oportunidad de realizar esta tesis doctoral, por permitirme entrar en este bonito mundo que es la investigación y por el apoyo que me ha dado a lo largo de los años. Y a Javier Nicolás Montero por todos los buenos momentos que me ha hecho pasar en el laboratorio.

Resumen

Resumen

Este trabajo pretende abordar el procesado láser de aleaciones de Ti. Por un lado, se ha estudiado la generación de recubrimientos mediante la técnica de láser cladding. El material de aporte utilizado generalmente en esta técnica es polvo con morfología esférica. En este trabajo se ha investigado la factibilidad de emplear polvo irregular más económico y se han comparado los resultados de los depósitos obtenidos para ambos tipos de polvo. Por otro lado se ha examinado la capacidad del sistema láser para producir aleaciones binarias de TiNb, bien como complemento de procesos pulvimetalúrgicos, empleando la técnica de refusión mediante láser o bien en técnicas de deposición láser a partir de la proyección y mezcla in-situ de polvos de Ti y Nb puros. Además se ha estudiado la posibilidad de efectuar oxidación de Ti mediante un láser continuo y se han buscado las estrategias y parámetros óptimos para obtener capas de óxido controladas. Finalmente, se han desarrollado modelos numéricos de los procesos anteriores y se han contrastado con los resultados experimentales.

Resumo

Este traballo pretende abordar o procesado láser de aliaxes de Ti. Por una banda, estudouse a xeración de recubrimentos mediante a técnica de láser cladding. O material de aporte utilizado xeralmente nesta técnica é po con morfoloxía esférica. Neste traballo investigouse a factibilidade de empregar po irregular máis económico e comparáronse os resultados dos depósitos obtidos para ambos tipos de po. Doutra banda examinouse a capacidade do sistema láser para producir aliaxes binarias de TiNb, ben como complemento de procesos pulvimetalúrxicos, empregando a técnica de refusión mediante láser ou ben en técnicas de deposición láser a partir da proxección e mestura in-situ de pos de Ti e Nb puros. Ademais estudouse a posibilidade de efectuar oxidación de Ti mediante un láser continuo e buscáronse as estratexias e parámetros óptimos para obter capas de óxido controladas. Finalmente, desenvolvéronse modelos numéricos dos procesos anteriores e contrastáronse cos resultados experimentais.

Abstract

This work aims to address the laser processing of Ti alloys. On the one hand, the generation of coatings using the laser cladding technique has been studied. The feedstock material generally used in this technique is powder with spherical morphology. This work have investigated the feasibility of using a more economical irregular

powder and the results of the coatings obtained for both types of powder have been compared. On the other hand the capacity of the laser system to produce binary TiNb alloys, either as a complement to powder metallurgical processes, using the laser refusion technique, or by means of laser deposition techniques, with projection and in-situ mixing of pure Ti and Nb powders has been analyzed. In addition, the possibility of oxidation of Ti by means of a continuous wave laser has been studied and the optimal strategies and parameters to obtain controlled oxide layers have been sought. Finally, numerical models of the above processes have been developed and contrasted with the experimental results

Índice

Agradecimientos	V
Resumen	VII
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Objetivos	6
1.3. Organización de la tesis	6
2. Antecedentes	9
2.1. Titanio	9
2.1.1. Introducción	9
2.1.2. Titanio y sus aleaciones	11
2.1.3. Procesado	13
2.2. Tratamientos superficiales	18
2.2.1. Introducción	18
2.2.2. Tratamientos láser	19
2.3. Desarrollo de aleaciones	24
2.3.1. Pulvimetalurgia	24
2.3.2. Procesado láser	24
2.3.3. Aleación Titanio-Niobio	26
2.4. Modelado de tratamientos con láser	28
2.4.1. Modelos de láser cladding	29
2.4.2. Modelos de oxidación	32
3. Metodología Experimental	33
3.1. Configuración Experimental	33
3.1.1. Fuente láser	33
3.1.2. Robot	34
3.1.3. Alimentador de polvo	34
3.1.4. Cabezal cladding	35
3.2. Metodología	35
3.2.1. Láser cladding	35
3.2.2. Refusión mediante láser	39
3.2.3. Oxidación mediante láser	41
3.2.4. Materiales	42
	IX

3.2.5. Caracterización de muestras	43
4. Metodología Numérica	47
4.1. Análisis térmico mediante FEM	47
4.2. Modelo láser cladding	52
4.2.1. Generación de la geometría	52
4.2.2. Mallado	54
4.2.3. Haz Láser	59
4.2.4. Propiedades del material	60
4.2.5. Modelado del proceso de deposición	61
4.3. Modelo metalúrgico	66
4.3.1. Transformaciones de fase difusivas	66
4.3.2. Transformaciones de fase no difusivas	67
4.4. Modelo de oxidación	68
4.4.1. Cálculo del espesor del óxido	68
4.4.2. Cálculo del color del óxido	69
5. Resultados	73
5.1. Deposición de Ti	73
5.1.1. Caracterización del polvo	74
5.1.2. Optimización del procesado láser	77
5.1.3. Caracterización de las capas depositadas	79
5.1.4. Evaluación del modelo de deposición	86
5.1.5. Conclusiones	87
5.2. Desarrollo de aleación TiNb	88
5.2.1. Refusión mediante láser	88
5.2.2. Aleación in-situ mediante DED basada en láser	92
5.2.3. Evaluación del modelo térmico-metalúrgico	101
5.2.4. Conclusiones	106
5.3. Oxidación de Ti	106
5.3.1. Optimización del procesado láser	107
5.3.2. Caracterización de las muestras	108
5.3.3. Evaluación del modelo de oxidación	111
5.3.4. Conclusiones	114
6. Conclusiones	115
A. Propiedades aleaciones	119
A.1. Propiedades CP Ti	119
A.2. Propiedades TiNb	121
B. Publicaciones relevantes	123
Bibliografía	149

Índice de figuras

2.1. Diagrama de equilibrio de fases de las aleaciones de Ti de acuerdo al contenido en elementos estabilizadores.	12
2.2. Secuencia convencional de producción mediante pulvimetalurgia. . . .	16
2.3. Representación esquemática de los procesos Láser-DED y L-PBF. . . .	17
2.4. Representación esquemática del aporte multimaterial mediante láser. .	25
2.5. Diagrama de fases del TiNb. Datos obtenidos a partir de Moffat D.L. y Kattner U.R., 1988.	27
2.6. Distribución de tensiones de Von Mises durante una deposición de cordones en forma de T. Fuente: Elaboración propia.	31
3.1. Esquema del sistema de procesado láser.	33
3.2. Elementos del sistema de procesado láser. a: Cabezal láser, b: Alimentador de polvo, c: Boquilla de polvo, d: Aporte de polvo.	34
3.3. Esquema de un recubrimiento generado mediante láser cladding. . . .	36
3.4. Esquema del disco alimentador de polvo.	39
3.5. Esquema del proceso de refusión mediante láser.	41
3.6. Imágenes obtenidas en microscopio electrónico (SEM) del polvo de Ti GA, Ti esponja y Nb utilizados en este trabajo.	43
4.1. Geometría de la sección transversal de un cordón	53
4.2. Cordones con distintas formas inferiores.	53
4.3. Geometría de un bloque de cordones	55
4.4. Generación de la malla de un cordón simple.	56
4.5. Generación de la malla de un cordón simple. Malla fina.	56
4.6. Generación de la malla de un conjunto de cordones.	57
4.7. Malla 3D de capa de cordones.	57
4.8. Malla 3d de capa de cordones. Revolucion	58
4.9. Cordón con extremos modelados.	59
4.10. Caras marcadas mediante raycasting, susceptibles de ser irradiadas (en rojo).	61
4.11. Esquema predicción geometría de cordones.	64
4.12. Predicción de la geometría de los cordones.	65
4.13. Geometría final de los cordones usada en la simulación.	65
4.14. Refinado de malla adaptativo en la zona de oxidación.	69
4.15. Interferencia de un haz de luz en una capa delgada.	70

4.16. Espectros de las ondas incidentes y resultantes para una capa de TiO_2 de $h=40$ nm.	72
4.17. Color de TiO_2/Ti en función del espesor de la capa de óxido. Iluminante D65. Ángulo de incidencia: 60°	72
5.1. Imágenes SEM de polvo de Ti GA y Ti Esponja.	74
5.2. Difractogramas XRD de los polvos de Ti. Los picos corresponden a la fase α hcp del titanio.	75
5.3. Distribuciones de tamaño de partículas de los polvos de Ti. Para el Ti esponja se muestra antes (Ti Sponge-raw) y después de lavado y cribado (Ti Sponge).	75
5.4. Curvas de calibración para el Ti atomizado por gas de TLS y Ti esponja. Discos A con canal de ancho 5 mm y B de 11 mm.	77
5.5. Discos de alimentación de polvo usados en los experimentos. Disco A: ancho surco 5 mm; Disco B: ancho de surco 11 mm.	77
5.6. Izquierda: Cordones simples de Ti esponja; experimentos 1-8 de la Tabla 5.3. Derecha: Sección transversal de un cordón; Ti Ga exp. 6 (1600 W, 20 mm/s, 6 mg/mm). Se indica la dilución mediante líneas blancas.	78
5.7. Eficiencia y dilución correspondientes a los cordones simples en función de potencia láser y tasa de deposición de polvo por mm	79
5.8. Capas de Ti Ga depositadas sobre sustrato de titanio.	80
5.9. Sección transversal de las capas de Ti esponja depositadas (1400W, 8 mg/mm).	80
5.10. Sección transversal de las capas de Ti GA depositadas (1600W, 8 mg/mm). Se indica la zona afectada térmicamente en el sustrato mediante línea de puntos.	81
5.11. Micrografías de las capas de Ti. Arriba: Vista general de la microestructura de la capa. Se distinguen patrones Widmanstätten por su forma de triángulo. Abajo: Zoom de la microestructura. Se aprecia martensita α'' con morfología acicular. (Ti GA 1800 W, 8 mg/s; Ti Esponja 1400 W, 8 mg/s).	82
5.12. Perfiles de microdureza realizados según lo indicado por las líneas de puntos. Muestras de Ti esponja procesadas a 1600 W y 1800 W. Muestras de Ti Ga procesadas a 1400 W y 1600 W. Las barras de error representan la desviación típica de las tres medidas.	83
5.13. Curvas de polarización para el sustrato de CP Ti, las capas de Ti GA (1800 W, 8 mg/mm) y las capas de Ti esponja (1600 W, 8 mg/mm).	85
5.14. Comparación de cortes transversales estimado y experimental para una capa de Ti(1800 W, 20 mm/s, 6 mg/mm).	86
5.15. Isotermas del recubrimiento simulado con condiciones: 1600 W, 20 mm/s, 8 mg/mm. Las líneas blancas son la isoterma de fusión (1941 K) y la isoterma de zona afectada térmicamente (1155 K). Las condiciones experimentales corresponden a las de la figura 5.10.	87
5.16. Comparación de isotermas de fusión (1941 K) y zona afectada térmicamente (1155 K) con los resultados experimentales para una capa de Ti(1600 W, 20 mm/s, 8 mg/mm). Las condiciones experimentales corresponden a las de la figura 5.10.	87

5.17. Probeta de TiNb pulvimetalúrgica sometida a pasadas láser individuales.	89
5.18. Mapas elementales de Ti y Nb obtenidos mediante EDS.	90
5.19. Mapas EBSD de las refusiones de aleaciones Ti10Nb, Ti35Nb y Ti40Nb. De izquierda a derecha: área examinada, distribución de fases, mapas de borde de grano.	91
5.20. Imágenes SEM de polvo de Ti GA y Nb.	93
5.21. Distribución de tamaños de partícula para el polvo de Nb.	94
5.22. Curvas de calibración para el Ti atomizado por gas de TLS y Nb de HC Stark. Discos con canal de ancho 5 mm.	94
5.23. Bloques de TiNb depositados. Izquierda: Ti-25Nb; Derecha: Ti-45Nb. .	95
5.24. Secciones transversales de los bloques de TiNb fabricados.	96
5.25. Porcentajes en peso de Ti y Nb medidos por SEM-EDS en la dirección de fabricación.	96
5.26. Mapas elementales de Ti y Nb obtenidos mediante EDS.	97
5.27. Difractogramas XRD correspondientes a las muestras de Ti puro, Ti25Nb y Ti45Nb.	98
5.28. Mapas EBSD de las aleaciones Ti25Nb y Ti45Nb. De izquierda a dere- cha: área examinada, distribución de fases, mapas de borde de grano. .	99
5.29. Perfiles de microdureza realizados según lo indicado por las líneas de puntos en los bloques de TiNb.	100
5.30. Comparación de entalpía estimada con entalpía experimental de Prabha et al., 2011, para Ti25Nb(15 % at. Nb)	101
5.31. Malla usada en las simulaciones e isothermas de temperaturas. Las iso- termas comienzan a temperaturas ambiente e indican saltos de 100 K.	102
5.32. Evolución de la temperatura de un punto en el eje de desplazamiento del haz láser y en la superficie de la probeta. Todas las curvas están referidas al mismo punto. Cada curva TX denota la temperatura causada sobre el punto debida a la pasada X.	103
5.33. Comparación de las zonas fundidas en los experimentos y calculadas numéricamente para las refusiones de TiNb.	104
5.34. Cálculo de fases metalúrgicas para las refusiones de TiNb.	105
5.35. Sobrecalentamiento de la pieza durante la oxidación.	107
5.36. Esquema del procesado láser para la oxidación. El haz láser con diámetro de spot w sigue trayectorias paralelas sucesivas con distancias entre pasadas d y d' . El color del óxido varía en función de la distancia utilizada.	109
5.37. Probeta CP Ti con áreas oxidadas. La distancia entre líneas varía entre 100 μm y 50 μm , en decrementos de 10 μm de izquierda a derecha. . .	110
5.38. Probeta CP Ti con áreas oxidada para el análisis XRD. La distancia entre líneas varía entre 100 μm y 50 μm , en decrementos de 10 μm de izquierda a derecha.	110
5.39. Difractograma XRD correspondiente a las probetas de Ti oxidadas . .	111
5.40. Resultados de la simulación de oxidación y probeta experimental. Iz- quierda: probeta Ti oxidada. Derecha: resultado de la simulación. . . .	111
5.41. Curva de temperatura y crecimiento de óxido en un punto de la super- ficie correspondiente a la simulación con distancia entre pasadas láser igual a 60 μm	112

5.42. Imágenes al microscopio óptico de las áreas irradiadas. La distancia entre pasadas láser es: (a) 50 μm ; (b) 60 μm ; (c) 70 μm ; (d) 80 μm ; (e) 90 μm ; (f) 100 μm	113
5.43. Intensidad en escala de grises de las áreas irradiadas	113
5.44. Patrón de absorción láser.	114
5.45. Simulación con bandas de colores alternantes.	114
A.1. Conductividad térmica Cp Ti	119
A.2. Entalpía Cp Ti	120
A.3. Densidad CP Ti	120
A.4. Conductividad térmica TiNb	121
A.5. Entalpía TiNb	122
A.6. Densidad TiNb	122

Índice de Tablas

2.1. Propiedades físicas del Titanio.	9
2.2. Propiedades mecánicas de biomateriales típicos. Datos obtenidos de [1].	11
2.3. Grados comerciales del Titanio puro. Datos obtenidos de Donachie M.J., 2000.	12
2.4. Propiedades físicas del Niobio.	26
4.1. Parámetros cinéticos k , n para las transformaciones $\beta \rightarrow \alpha$ y $\alpha' \rightarrow \alpha$. .	67
4.2. Temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s en función del contenido en Nb para el TiNb.	67
5.1. Composición elemental del polvo de Ti medido por ICP-MS y LECO OHN: Impurezas. Composición de Ti esponja medida antes y después de lavado y cribado.	76
5.2. Composición elemental del polvo de Ti medido por ICP-MS y LECO OHN: Elementos residuales. Composición de Ti esponja medida antes y después de lavado y cribado.	76
5.3. Lista de parámetros usados en la optimización del procesado láser . . .	78
5.4. Potencial de corrosión, densidad de corriente y resistencia a la polarización de las capas de Ti en 3.5 wt % NaCl.	85
5.5. Parámetros de procesado para refusiones de TiNb. Parámetros idénticos para todas las composiciones.	89
5.6. Porcentajes de fases para las refusiones de TiNb calculadas mediante EBSD.	92
5.7. Parámetros de procesado bloques TiNb. Parámetros idénticos para Ti-25Nb y Ti-45Nb.	95
5.8. Porcentajes de fases para las aleaciones depositadas de TiNb.	100
5.9. Porcentajes de fases para las refusiones de TiNb calculadas mediante las simulaciones.	105
5.10. Parámetros de procesado para la oxidación.	108

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Su gran resistencia mecánica, baja densidad y una excelente resistencia a la corrosión son las causas de que el Titanio (Ti) sea un elemento de gran importancia tecnológica. En la década de los 50, el sector aeroespacial constituyó el foco inicial de desarrollo de las aleaciones de Ti y aún en la actualidad representa el 50 % del consumo mundial de este metal. La alta resistencia específica del Ti permite obtener reducciones de peso en la estructura y en los componentes de las aeronaves, lo que se traduce en importantes ahorros económicos en este sector.

En las últimas décadas su uso se ha diversificado hacia otras industrias. El Ti es uno de los metales con mayor resistencia a la corrosión, gracias a la formación de una capa de óxido muy estable en su superficie. Esta cualidad ha fomentado su uso en sectores como la industria química, para la fabricación de intercambiadores de calor, condensadores o recipientes; en la industria de la generación de energía para fabricar elementos de turbinas de gas o en componentes para la industria marina y offshore debido a su gran resistencia a la corrosión salina. Otra área de aplicación del Titanio bien establecida en la actualidad es el campo biomédico. Debido al envejecimiento progresivo de la población, cada vez se requiere de una mayor cantidad de implantes, de buena calidad y duraderos, capaces de funcionar correctamente durante largos plazos de tiempo. La mayor parte de materiales biomédicos para implantes son de origen metálico. Entre ellos, las aleaciones de Ti han ganado un peso importante en el sector debido a sus excelentes propiedades mecánicas, a su resistencia a la corrosión y a su gran biocompatibilidad. En resumen, el Titanio es utilizado en todas aquellas aplicaciones en las que su alto precio puede ser justificado en base a sus excelentes propiedades.

El alto coste de los componentes de Ti es resultado tanto del alto precio del material de base, de 10 a 20 veces superior al Aluminio y al acero inoxidable; como de los altos costes asociados con la obtención de productos finales y semi-acabados mediante métodos tradicionales. A pesar de ser uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre, no se encuentra en estado puro de forma natural. El método convencional de obtención de Ti metal a partir del mineral de base es el método de Kroll. Este proceso es laborioso y complejo y aumenta enormemente el precio del material. Para procesar el metal y fabricar piezas finales o semielaboradas, el forjado es actualmente la técnica convencional más utilizada, gracias a las excelentes propiedades mecánicas y microestructurales de los productos obtenidos. Sin embargo, esta técnica presenta dos principales inconvenientes en el caso del Titanio. Por un lado la resistencia a la

fluencia del Ti es mayor que la de otros metales comunes, como el Aluminio y el acero, lo que dificulta su procesabilidad. Por otro lado, cuando se desea obtener piezas con geometrías complejas es necesario mecanizar la pieza forjada, lo que genera una gran cantidad de material de desecho. Aunque el metal sobrante en forma de viruta se puede reciclar, esto sigue siendo ineficiente debido al alto coste del material de base. Otro aspecto que dificulta la procesabilidad del Ti es su alta reactividad, lo cuál genera problemas en procesos como la fundición o el mecanizado.

La existencia de estos problemas y la gran importancia tecnológica de este metal ha impulsado la investigación sobre nuevas técnicas de obtención de aleaciones de Ti y de fabricación de productos que superen las limitaciones de las técnicas tradicionales. Recientemente han comenzado a desarrollarse alternativas al método de Kroll para la obtención de Ti, como por ejemplo el proceso FFC de Cambridge para producir esponja de Ti o nuevos métodos para producir polvo de Ti como el método Armstrong, el proceso MER o el de Hidrogenación y Deshidrogenación (HDH). Si alguno de estos u otros nuevos métodos es exitoso, es posible que en el futuro se aumente la oferta de este material, lo que conllevaría tiempos de suministro reducidos y precios menores. En cuanto a técnicas de fabricación se están investigando nuevas tecnologías con el objetivo de complementar y en algunos casos reemplazar a las técnicas convencionales. Estas nuevas tecnologías buscan obtener productos con la forma casi final en una o pocas etapas de fabricación, con el objetivo de reducir al máximo el material de desecho y así lograr precios más competitivos. En este marco se incluyen las técnicas de fabricación aditiva, las cuáles permiten fabricar directamente las piezas a partir de modelos CAD 3D mediante el aporte de material capa a capa. Esta tecnología es capaz de fabricar las piezas en una sola etapa sin la necesidad de troqueles o moldes específicos. Esto resulta especialmente interesante en mercados en los que es importante minimizar el tiempo de salida de los productos al mercado y en los que los números totales de unidades a fabricar son pequeños. En estos casos, la habilidad para fabricar los componentes directamente a partir de un modelo digital, sin necesidad de utilizar accesorios constructivos auxiliares, puede aportar una importante ventaja competitiva. En sectores como el aeronáutico, la fabricación aditiva ya ha dado el salto de la investigación a la industria y ha logrado ser certificada mediante estándares rigurosos. El Boeing 787, por ejemplo, incluye componentes de Titanio en el motor fabricados por General Electric mediante Sinterizado Selectivo por Láser, y componentes pertenecientes a la estructura de la aeronave, también de Ti, fabricados por Norsk mediante Deposición Rápida por Plasma. En otros campos, como por ejemplo el médico, la tecnología aditiva permite diseñar y fabricar piezas que sería imposible obtener mediante otras técnicas, como implantes fabricados a medida para el cuerpo de cada paciente o componentes con estructuras internas complejas.

Entre estas nuevas técnicas el láser se revela como una tecnología fundamental para el procesado del Ti. El láser es una herramienta muy efectiva y versátil ya que permite transferir una gran cantidad de energía sobre regiones muy pequeñas de forma instantánea, lo que permite fabricar y procesar de forma precisa un amplio rango de materiales. El número de técnicas de procesado que utilizan el láser como herramienta principal es elevado. Se pueden enumerar técnicas como el endurecimiento por láser, el micromecanizado, el aleado mediante láser o la generación de recubrimientos mediante láser. Además, debido a sus cualidades, el láser constituye la fuente de energía utilizada en varias de las técnicas de fabricación aditiva existentes en la actualidad. Entre ellas destacan la Deposición por Energía Directa (DED) mediante láser y la Fusión en Cama

de Polvo (PBF) mediante láser. Una ventaja de la técnica DED es que el láser en este caso facilita el desarrollo de nuevas aleaciones y permite la fabricación de componentes multimaterial difícilmente procesables mediante técnicas convencionales.

En esta tesis se estudian técnicas láser para el procesamiento del Titanio en distintos aspectos. Por un lado, la tesis se centra en la generación de recubrimientos mediante láser o láser cladding, la cual puede considerarse como la base de la fabricación aditiva mediante láser. Las técnicas de fabricación aditiva mediante láser generalmente utilizan material de aporte en forma de polvo. Como en el caso de otros materiales, el polvo de Ti utilizado habitualmente para realizar láser cladding es polvo esférico, el cuál se obtiene normalmente mediante técnicas de atomización por gas o de electrodo de plasma. Estas técnicas producen un polvo de gran calidad, pero esto repercute en un alto precio. Si el procedimiento de fabricación del recubrimiento está enmarcado dentro de un ámbito industrial, el alto precio del polvo podría causar que el empleo de la tecnología de láser cladding, aunque técnicamente factible, fuese económicamente inviable. Por ello, en este trabajo se ha investigado la posibilidad de usar polvo obtenido a partir de esponja de Ti, mucho más económico que el anterior. El polvo proveniente de la esponja posee una geometría angular, en forma de bloque, que podría dificultar el proceso de deposición. Se han realizado recubrimientos de Ti con polvo atomizado y con polvo procedente de esponja. Los recubrimientos se han caracterizado y analizado con el fin de averiguar la influencia que tiene el tipo de polvo utilizado sobre las condiciones de la deposición. En el caso de que los recubrimientos sean funcionalmente similares, esto podría abrir la puerta al uso de polvo más económico en los procesos de recubrimiento y de deposición de Ti mediante láser.

Por otro lado, en este trabajo se han aplicado técnicas láser para el desarrollo y tratamiento de nuevas aleaciones de Ti para uso en el sector biomédico. Entre las aleaciones de Ti más utilizadas en el sector biomédico, destacan el Titanio comercialmente puro (CP Ti) y la aleación Ti6Al4V. Pese a ser uno de los materiales más utilizados para la fabricación de implantes, el Titanio presenta actualmente dos problemas principales que comprometen su uso en este campo: el fenómeno de apantallamiento de tensiones y la pobre osteointegración.

El problema de apantallamiento de tensiones se produce cuando el módulo de Young del material del implante es mucho mayor que el del hueso. En este caso la prótesis soporta la mayor parte de los esfuerzos, lo que causa la incorrecta remodelación del hueso y la reabsorción ósea a largo plazo, con el consecuente fallo del implante. El hueso cortical posee un módulo elástico cercano a los 10-30 GPa. El Titanio comercialmente puro y el Ti6Al4V poseen un módulo elástico de 103 GPa y 114 GPa respectivamente, bastante mayores al módulo del hueso cortical.

El uso de la aleación Ti6Al4V, aunque extendido, presenta un problema adicional, que es la posible toxicidad del implante a largo plazo por la liberación de Al y V. La presencia de Aluminio en el cuerpo se ha asociado a enfermedades como el Alzheimer y la fragilidad de huesos [2, 3]. Esto ha llevado a la búsqueda de otras aleaciones que estén libres de elementos tóxicos para el cuerpo.

Con el fin de abordar estos problemas, en los últimos años se ha comenzado a buscar y desarrollar otras aleaciones de Ti que puedan ser más adecuadas para el sector biomédico. Entre las aleaciones de Ti estudiadas destacan las aleaciones beta (Ti- β). Estas aleaciones contienen elementos que estabilizan la fase beta del Ti a temperatura ambiente. Estos estabilizadores suelen ser elementos refractarios de baja toxicidad, como Nb, Mo, Zr y Ta. Las ventajas de las aleaciones beta respecto al Ti6Al4V son

que poseen módulos elásticos mucho menores (62 GPa frente a 114 GPa), una mayor resistencia mecánica y una gran biocompatibilidad aportada por los elementos aleantes mencionados anteriormente. Un inconveniente de las aleaciones de Ti- β es que es difícil procesar los elementos estabilizadores β refractarios mediante técnicas de fabricación convencional, lo que provoca que estas aleaciones resulten caras.

En este trabajo se han estudiado dos procesos láser para desarrollar aleaciones de TiNb: refusión mediante láser y láser cladding. La aproximación convencional para fabricar este tipo de aleaciones es utilizar técnicas pulvimetalúrgicas en las que se sinterizan ambos metales en forma de polvo. Sin embargo, esta ruta de fabricación posee varias desventajas. Por un lado, en estos métodos se genera inherentemente porosidad dentro del material, lo cual repercute negativamente en las propiedades mecánicas de las piezas fabricadas. Por otro lado, en el caso particular del TiNb, el Ti y el Nb presentan una interdifusión muy pobre, lo que provoca tiempos de procesamiento muy elevados y dificulta la mezcla y homogeneización del material. Además, después del proceso pulvimetalúrgico, en general el material no posee la microestructura y la distribución de fases buscada y debe ser sometido a tratamientos termomecánicos posteriores.

En este trabajo se propone el uso de la refusión láser como método de procesamiento de aleaciones de TiNb obtenidas por pulvimetalurgia. El tratamiento de refusión mediante láser tiene varios objetivos. Por un lado se busca reducir la porosidad abierta existente en las muestras después del proceso de sinterizado. La porosidad abierta puede afectar negativamente a la resistencia a la fatiga del material y es deseable eliminarla. Mediante el tratamiento con láser se funde el material, el cual fluye en estado líquido, provocando el colapso de los poros y la salida del gas atrapado hacia el exterior. Se busca que una vez que el material haya resolidificado, el material en la zona tratada sea perfectamente denso. El segundo objetivo es homogeneizar la composición de la aleación y modificar su microestructura. Al transformar el material a estado líquido, el movimiento del líquido fundido causa un transporte de masa mucho mayor que el que se produce mediante la difusión en estado sólido, eliminándose por completo los problemas relacionados con la interdifusión de los elementos en estado sólido. En cuanto a la distribución de fases del material, el objetivo es estabilizar la fase beta a temperatura ambiente. En la aleación TiNb, teóricamente es posible estabilizar la fase metaestable beta a temperatura ambiente cuando el contenido en Nb es superior al 40 % wt. y la aleación se somete a un enfriamiento rápido. Bajo estas condiciones se inhibe la transformación martensítica y la transformación difusiva de fase beta a fase alfa. Los tratamientos láser están generalmente asociados a velocidades de enfriamiento muy elevadas, superiores a 1000 K/s, por lo que el proceso láser debería de ser capaz, empleando los parámetros adecuados, de estabilizar la fase beta del TiNb.

La desventaja del método anterior es que requiere de dos etapas para producir la aleación final. En este trabajo se propone también la fabricación directa de aleaciones de TiNb mediante la técnica de deposición por láser. En este caso la composición de la aleación se genera in situ, mediante el aporte multimaterial de polvos elementales de Ti y de Nb. El polvo de ambos materiales se mezcla in situ en el foco láser durante el proceso de aporte, sin necesidad de ningún tipo de procedimiento de mezcla previo. Esta metodología permite obtener recubrimientos de aleaciones TiNb con diferentes composiciones mediante la regulación de las tasas máscas de deposición de ambos elementos. A diferencia de lo que sucede en el método pulvimetalúrgico, la composición en este caso no está prestablecida, por lo que el control y la calibración del sistema son

críticos para obtener la composición deseada. Además, los parámetros escogidos deben permitir que el material fundido se mezcle, que los metales se aleen correctamente y que la composición elemental sea homogénea en todo el recubrimiento. El principal problema que se puede presentar es la gran diferencia de puntos de fusión entre el Ti (1670 °C) y el Nb (2470 °C). Los parámetros se han de optimizar para lograr fundir el Nb a la vez que se minimiza el grado de dilución con el sustrato. Es importante también que los recubrimientos generados se encuentren libres de poros y grietas. A nivel metalúrgico el objetivo es el mismo que en el caso de la refusión mediante láser: la estabilización de la fase beta a temperatura ambiente.

Uno de los factores clave para que un material sea biocompatible es que sea bioinerte, es decir, que no reaccione de forma inadecuada con los componentes del tejido y que sea resistente a la corrosión en ambientes fisiológicos. En el Titanio, estas propiedades son conferidas por la capa de óxido de Ti que se forma espontáneamente sobre la superficie del material. A efectos prácticos, esta capa de óxido actúa como una barrera inerte que impide o dificulta la interacción química entre el medio fisiológico y el implante. Existen diversas técnicas que permiten oxidar metales. En este trabajo se ha abordado el estudio de la oxidación de Titanio mediante láser. La oxidación de metales mediante láser es un proceso de oxidación a alta temperatura. En este proceso la capa de óxido crece sobre el metal al ser sometido a una temperatura alta durante un cierto intervalo de tiempo. El crecimiento del óxido depende de las temperaturas alcanzadas y del tiempo de permanencia a dichas temperaturas, por lo que mediante la variación de los parámetros de procesamiento es posible controlar el grosor de las capas de óxido obtenidas. Las capas de óxido de Ti poseen un color característico, que es función del grosor de la capa, lo que posibilita aplicaciones de esta técnica en el ámbito decorativo. El proceso de oxidación con láser se realiza usualmente mediante láseres pulsados, ya que permiten un mejor control del tratamiento. Sin embargo, la metodología desarrollada en este trabajo plantea el uso de un láser continuo para llevar a cabo la oxidación del metal. El uso de un láser continuo presenta una mayor complejidad, ya que el control del flujo térmico incidente en el material es mucho más complicado. En este trabajo se intenta determinar hasta qué punto es posible controlar el espesor de óxido y sus características de color empleando un láser continuo. La ventaja de este planteamiento es que permite realizar el proceso de oxidación después de otro procesamiento, como los estudiados en este trabajo, sin necesidad de cambiar de herramienta. Esto puede suponer reducciones en el tiempo de procesamiento y ahorro económico si se evita la compra de un láser únicamente para realizar el proceso de oxidación.

Con el fin de disminuir el número de pruebas experimentales necesarias para obtener recubrimientos adecuados y para mejorar la comprensión del proceso se ha desarrollado un modelo numérico del procesamiento por láser. El modelado del proceso ha atraído la atención académica por más de 20 años [5]. Los primeros modelos usados en el comienzo del láser cladding o deposición mediante láser eran eminentemente empírico-estadísticos. Estos modelos eran usados principalmente para tratar de relacionar la geometría final del material depositado con los parámetros de entrada del proceso: potencia del láser, flujo másico de polvo y velocidad relativa láser-sustrato. Posteriormente fueron desarrollados modelos físicos del proceso, analizándolo por separado en sus partes constitutivas, desde el aporte de polvo, al proceso dentro del baño fundido y la evolución de la microestructura. Los modelos físicos utilizados inicialmente eran analíticos. Posteriormente, debido al aumento de la potencia computacional disponible, se comenzaron a usar modelos híbridos analítico-numéricos y puramente numéricos,

que son los predominantes a día de hoy, pues permiten un nivel de complejidad y de detalle imposible con los modelos anteriores. En este trabajo se ha desarrollado un modelo térmico del procesado por láser utilizando el método de los elementos finitos. La base del modelo desarrollado es común para todos los procesos estudiados en esta tesis: recubrimiento, refusión y oxidación. Para los procesos de recubrimiento y oxidación se han acoplado algoritmos específicos que permiten tratar la fenomenología concreta de cada proceso físico.

1.2. Objetivos

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- Examinar la viabilidad del uso de aleaciones en polvo tipo esponja en procesos de deposición por láser del Titanio puro. Se comparará el polvo tipo esponja con polvo esférico, atomizado, en términos de parámetros del sistema de deposición y características del material depositado.
- Analizar la capacidad del sistema láser para producir aleaciones binarias TiNb, bien como complemento de procesos pulvimetalúrgicos, o bien en técnicas de deposición láser a partir de la proyección y mezcla in-situ de polvos de Ti y Nb puros. Se examinará la composición elemental y de fases de los depósitos obtenidos. Se verificará la transición alfa a beta esperada en función del contenido en Nb.
- Generar capas de óxido superficial coloreadas en Titanio mediante un láser continuo industrial de alta potencia. Se establecerá la estrategia óptima para la obtención de capas con un espesor uniforme y controlado.
- Desarrollar modelos numéricos basados en FEM para reproducir los procesos térmicos, metalúrgicos y de oxidación realizados. Dichos modelos se contrastarán con los resultados experimentales obtenidos.

1.3. Organización de la tesis

Los resultados obtenidos para lograr los objetivos propuestos se exponen en este documento como sigue.

En el primer capítulo se presenta la motivación y los objetivos de este trabajo. En el segundo capítulo se realiza una revisión del trabajo existente en el campo. En los capítulos tres y cuatro se expone la metodología utilizada para llevar a cabo este trabajo. En el capítulo tres se describe la configuración experimental y la metodología utilizada para llevar a cabo los experimentos, así como los materiales y las técnicas de caracterización empleadas. El capítulo cuatro describe los modelos, métodos numéricos y algoritmos desarrollados para simular los procesos láser estudiados en este trabajo. En el capítulo cinco se presentan y se analizan los resultados experimentales y numéricos obtenidos. El capítulo seis cierra el trabajo y presenta las conclusiones a las que se ha llegado en el mismo. Se han incluido apéndices en los que se detallan propiedades materiales relevantes para el trabajo y se adjuntan las publicaciones más relevantes producidas durante su transcurso.

Finalmente apuntar que este trabajo se ha realizado dentro del marco del proyecto MAT2014-53764-C3-2-R financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad y coordinado con la Universidad Politécnica de Valencia.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Titanio

2.1.1. Introducción

En las últimas décadas el Titanio (Ti) y sus aleaciones han crecido en importancia en un amplio rango de aplicaciones e industrias. El uso extendido de las aleaciones de Ti se debe principalmente a la combinación de sus propiedades mecánicas y químicas. En el aspecto mecánico, las aleaciones de Ti poseen una densidad baja, menor que la del acero, y un ratio resistencia-masa elevado, lo cual las hace idóneas como material estructural. En la tabla 2.1 se detallan las principales propiedades físicas del Titanio. En el aspecto químico poseen una excelente resistencia a la corrosión en la mayoría de medios. Esta propiedad está causada por la capa de óxido que se forma de modo natural en la superficie del Ti. El principal estado de oxidación del Ti es 4, por lo que el óxido más común es TiO_2 . El óxido de Ti puede aparecer en varias formas en la naturaleza: brookita, anatasa y rutilo, siendo esta última la más estable y por lo tanto la más común. Aparte de estas dos características fundamentales también poseen otras buenas cualidades, como su buena resistencia al desgaste y a la erosión, su alta tenacidad, su capacidad para operar a altas temperaturas en el rango de 300-600 °C y su buena biocompatibilidad.

Densidad	4507 kg/m ³
Punto de fusión	1941 K
Punto de ebullición	3560 K
Entalpía de fusión	15.45 kJ/mol
Conductividad térmica	21.9 W/(K m)
Calor específico	520 J/(K kg)

Tabla 2.1: Propiedades físicas del Titanio.

El principal inconveniente de las aleaciones de Ti es su alto coste. A pesar de que el Titanio es el cuarto metal estructural más abundante en la corteza terrestre, solo superado por el Aluminio, el Hierro y el Manganeseo, no se encuentra en estado puro en la naturaleza, lo que provoca que su obtención sea cara[4].

El Titanio se extrae mayoritariamente a partir de dos minerales: ilmenita ($FeTiO_3$) y rutilo (TiO_2). Cabe resaltar que la mayor parte del mineral extraído no se usa para la

obtención de Ti metal, ya que aproximadamente el 96 % del total de mineral extraído mundialmente se consume en forma de dióxido de Titanio (TiO_2), para su uso como pigmento blanco en plásticos, papel y pinturas [5].

En la actualidad, el proceso comercial más utilizado para transformar estos minerales en Ti metal es el método de Kroll [6–8]. En este proceso, el mineral se somete a cloración con el fin de obtener tetracloruro de Titanio ($TiCl_4$), el cual es sometido a una destilación fraccionada para eliminar impurezas. El $TiCl_4$ se reduce con Magnesio en una atmósfera de Argón para obtener una esponja de Ti metal, la cual es purificada posteriormente para eliminar los restos de cloruro de Magnesio resultantes de la reacción. Finalmente, se funde la esponja en una atmósfera inerte para obtener lingotes de Titanio.

Las aleaciones de Ti por lo general destacan en aquellas aplicaciones en las que aún a pesar de ser un material relativamente caro, el alto coste queda justificado en base a sus excelentes propiedades. Esto es especialmente cierto en el sector aeroespacial, ya que debido a su baja densidad y alta resistencia específica, este material permite disminuir mucho el peso de las estructuras, lo cual se traduce en grandes ahorros de costes en este sector. La resistencia a la corrosión también hace de las aleaciones de Ti un material idóneo para las aplicaciones aeroespaciales. Tanto es así, que fueron especialmente desarrolladas para su uso en aplicaciones aeroespaciales en la década de 1940 en Estados Unidos. Aún a día de hoy el mercado aeroespacial representa el 50 % del consumo mundial de Ti metálico[9].

Aunque fuesen desarrolladas inicialmente para el sector aeroespacial, con el paso del tiempo las aleaciones de Ti han ido introduciéndose y ganando relevancia en otros sectores. Debido a su gran resistencia a la corrosión, el Titanio es usado en sectores como la industria química, petroquímica, en plantas de generación de energía o en el sector naval. En estos campos las aleaciones de Ti son usadas normalmente como remplazo al acero debido a su alta resistencia a la corrosión, en piezas como intercambiadores de calor, condensadores, contenedores y tuberías, turbinas de gas, etc.

En la industria de la automoción, el uso del Ti y sus aleaciones ha sido limitado. A pesar de las ventajas que ofrece respecto a las aleaciones convencionales utilizadas en este sector, su alto precio ha restringido su uso para la fabricación de componentes en la mayoría de los automóviles producidos en serie. Sí que ha sido utilizado en cambio, en componentes para vehículos de competición de altas prestaciones o para vehículos de alta gama, donde su uso puede ser justificado en base a la mejora de prestaciones obtenida. En cuanto a los componentes susceptibles de ser fabricados con aleaciones de Ti, se pueden citar partes como válvulas y muelles de válvulas, muelles de la suspensión y el sistema de escape [10, 11]. En general la principal ventaja que aporta en estas aplicaciones es la reducción de peso.

En las últimas décadas, el Ti y sus aleaciones han ganado gran importancia en el sector biomédico como material para implantes quirúrgicos. El Ti se considera generalmente como un material biocompatible, es decir, que no produce reacciones adversas ni rechazos en su interacción con el cuerpo humano y no resulta tóxico [12]. Además, debido a su gran resistencia a la corrosión, es capaz de permanecer en contacto con el medio fisiológico durante largos períodos de tiempo, requisito fundamental para su uso como material para implantes. Por otra parte, en aplicaciones en las que se requiere resistencia estructural, como en implantes de cadera o rodilla, el Ti presenta la ventaja respecto a otros materiales estructurales de poseer un bajo módulo elástico, lo cual evita el fenómeno de apantallamiento de tensiones. Este fenómeno se produ-

ce cuando el módulo elástico del material de implante es muy superior al del hueso. En este escenario, el implante soporta la mayor parte de las cargas externas, lo cual provoca que el hueso se remodele incorrectamente debido a la deficiencia de carga y finalmente al fallo del implante. En la tabla 2.2 se resumen las propiedades mecánicas (módulo elástico y límite de rotura) para algunos de los biomateriales más utilizados en la fabricación de implantes. Las aleaciones de Co-Cr-Mo ($E=234$ GPa) y el acero inoxidable ($E=193$ GPa) presentan módulos elásticos muy superiores al del hueso cortical ($E=21$ GPa). Las aleaciones de Titanio, y en especial las aleaciones de Ti- β presentan módulos elásticos inferiores y más cercanos al del hueso.

Material	Módulo elástico(GPa)	Tensión de rotura (MPa)
Hueso cortical	21	138
Hidroxiapatita	62	689
Co-Cr-Mo	234	1241
Acero inoxidable	193	1000
CpTi (α)	110	465
Ti-6Al-4V ($\alpha + \beta$)	114	1000
Ti-35Nb ($\alpha + \beta$)	74	561
Ti-45Nb (β)	64	460
Ti-35.3Nb-7.3Zr-5.7Ta (β)	62	550
Ti-35Nb-7.5Sn (β)	38	152

Tabla 2.2: Propiedades mecánicas de biomateriales típicos. Datos obtenidos de [1].

2.1.2. Titanio y sus aleaciones

El Titanio posee dos variedades alotrópicas: la variedad α , que posee una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp) y es estable por debajo de 882°C , y la variedad β , con una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y estable por encima de 882°C .

Los elementos aleantes del Ti se clasifican según su influencia en la temperatura de transición β , según se ilustra en la figura 2.1. Así, se pueden dividir en α -estabilizadores si extienden la fase α a temperaturas más altas, β -estabilizadores si extienden la fase β hacia temperaturas más bajas, o neutrales si su influencia sobre la temperatura de transición es despreciable. Los principales elementos α estabilizadores son O, N, C y Al. El Aluminio es el aleante más usado en las aleaciones de Ti, ya que es el único metal que eleva la temperatura de transición y posee una solubilidad alta tanto en la fase α como en la fase β . Los elementos β estabilizadores se pueden dividir en estabilizadores isomorfos y estabilizadores eutectoides. Los estabilizadores isomorfos son solubles en la fase β y al incrementar su cantidad se disminuye la temperatura de transformación β a α , lo que hace posible estabilizar la fase β a temperatura ambiente. Los estabilizadores isomorfos más importantes son Mo, V, Ta y Nb. Los estabilizadores eutectoides poseen una solubilidad limitada en la fase β y forman compuestos intermetálicos por descomposición de la fase beta. Los elementos eutectoides más utilizados son Fe, Cr y Si. En las aleaciones de Ti, al contrario que en el Ti puro, las zonas α y β están separadas por una zona bifásica $\alpha + \beta$, según lo mostrado en la figura 2.1. Siguiendo con esta nomenclatura, las aleaciones de Ti se suelen clasificar en aleaciones α , $\alpha + \beta$ y β .

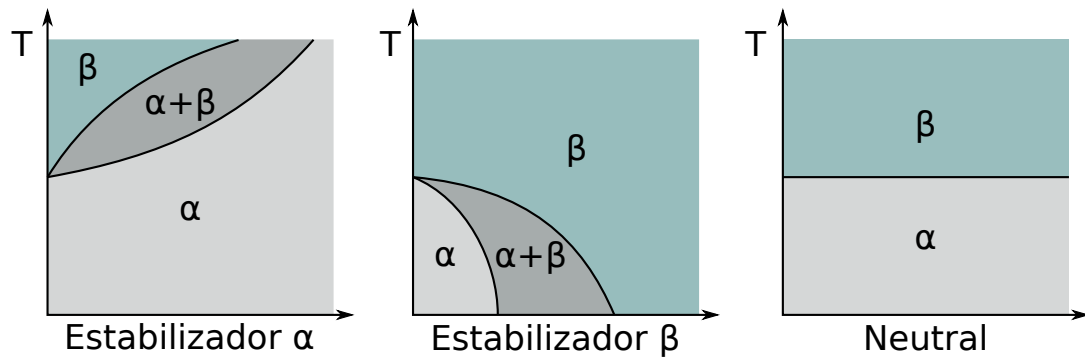


Figura 2.1: Diagrama de equilibrio de fases de las aleaciones de Ti de acuerdo al contenido en elementos estabilizadores.

Las aleaciones α engloban al Ti puro comercial y aquellas aleaciones que contienen solamente elementos α -estabilizadores o neutrales. Estas aleaciones poseen una gran resistencia a la corrosión, una resistencia mecánica satisfactoria, buena tenacidad, resistencia al creep y poseen la mejor soldabilidad entre las aleaciones de Ti[13]. No es posible incrementar la resistencia mecánica de estas aleaciones mediante tratamiento térmico ya que la fase alfa es estable.

El Titanio puro comercial (CP) se clasifica en grados según su contenido en Oxígeno. El contenido en impurezas para los distintos grados se detalla en la tabla 2.3. La resistencia mecánica del Ti aumenta con el contenido en Oxígeno y Nitrógeno. El Ti sin alear se utiliza principalmente cuando el requisito operacional principal es la resistencia a la corrosión y la resistencia mecánica es secundaria. Otras aleaciones α destacables son la aleaciones Ti-5Al-2.5Sn y Ti-8Al-1Mo-1V.

Designación ASTM	Límites de impureza, wt % (max)				
	N	C	H	Fe	O
Grado 1	0.03	0.08	0.015	0.20	0.18
Grado 2	0.03	0.08	0.015	0.30	0.25
Grado 3	0.05	0.08	0.015	0.30	0.35
Grado 4	0.05	0.08	0.015	0.50	0.40
Grado 5 (Ti6Al4V)	0.05	0.10	0.0125	0.30	0.20

Tabla 2.3: Grados comerciales del Titanio puro. Datos obtenidos de Donachie M.J., 2000.

Las aleaciones $\alpha + \beta$ son las más utilizadas en la actualidad. Estas aleaciones contienen una mezcla de elementos α -estabilizadores y β -estabilizadores y normalmente poseen una mezcla de fases α y β a temperatura ambiente, con un rango aproximado de fase β de entre el 5% y el 40% a esa temperatura [9]. Las propiedades de las aleaciones $\alpha + \beta$ pueden ser controladas mediante tratamiento termomecánico, el cual modifica la microestructura y las precipitaciones de la fase β obtenidas. Según el tratamiento termomecánico utilizado se pueden obtener tres microestructuras distintas: completamente laminar, completamente equiaxial y bimodal, la cual contiene una mezcla de α primaria equiaxial dentro de una matriz $\alpha + \beta$ laminar. La estructura

laminar consiste en cristales paralelos alargados, mientras que la estructura equiaxial está formada por cristales simétricos de pequeño tamaño. Además de estas estructuras, es posible obtener una estructura martensítica si se enfría la fase β con una velocidad de enfriamiento suficientemente alta. A velocidades de enfriamiento altas, la transformación difusiva β a α es inhibida y se produce una transformación de fase mediante deformación mecánica de la fase original, dando lugar a la fase martensítica.

La aleación más popular dentro de la familia de aleaciones $\alpha + \beta$ y una de las aleaciones de Titanio más usadas es la Ti6Al4V. Esta aleación constituye el 50 % del volumen de mercado de las aleaciones del Titanio. En el Ti6Al4V, el Al estabiliza la fase α y aumenta su resistencia mecánica al promover el endurecimiento por precipitación. El V estabiliza la fase β , más dúctil, lo que facilita el conformado en caliente del material. En resumen, esta aleación posee una gran resistencia y bajo peso específico gracias a la presencia del Al, así como alta tenacidad y buena soldabilidad. Su ámbito de aplicación se centra en la industria aeroespacial y en la medicina, para la fabricación de prótesis, gracias a la combinación de su baja densidad y su excelente resistencia a la corrosión.

Las aleaciones β son aquellas en las que la cantidad de elemento β -estabilizador es tal que se inhibe la transformación de fase β en martensita bajo un enfriamiento rápido y se obtiene una fase β estable a temperatura ambiente. Estas aleaciones presentan una alta resistencia, un bajo módulo elástico, son soldables y responden bien a los tratamientos térmicos. Una desventaja de estas aleaciones es que algunos elementos aleantes son metales refractarios (Mo, Ta, Nb) con puntos de fusión muy elevados, lo que dificulta la producción de la aleación. Algunos ejemplos de aleaciones beta importantes son: Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (Beta III), Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Beta C), Ti-10V-2Fe-3Al (Ti-10-2-3), Ti-13V-11Cr-3Al (Ti-13-11-3) y Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn (Ti-15-3).

2.1.3. Procesado

En esta sección se hará un breve resumen de algunas de las técnicas más importantes de procesado utilizadas para transformar el material de Titanio en bruto en piezas finales.

2.1.3.1. Fundición

En el proceso de fundición se hace fluir un metal en estado fundido dentro de un molde, donde solidifica de acuerdo a la forma del interior del mismo. Este proceso permite obtener tanto lingotes destinados a ser tratados en otros procesos de fabricación como piezas con forma cercana a la del producto final. Las ventajas de la fundición respecto a otros métodos de fabricación son que permite obtener geometrías complejas, piezas de gran tamaño y productos con forma cercana a la final en un solo paso. La obtención de piezas con forma cercana a la final con una cantidad de desecho mínimo representa una importante ventaja en el caso del Titanio, debido a su alto coste. Como desventaja, la resistencia mecánica y la ductilidad de las piezas obtenidas no son tan buenas como en las piezas obtenidas por otros métodos de fabricación. Además, la alta reactividad de este metal causa problemas durante el proceso de fundición.

Los dos métodos principales de fundición usados para las aleaciones de Ti son la fundición con moldes de grafito apisonado y la fundición por revestimiento.

El grafito comprimido o apisonado es usado para la fabricación del molde en lugar

de la arena utilizada típicamente en fundición, debido a su baja reactividad con el Ti. Para fabricar el molde se mezcla grafito con aglutinantes y se comprime sobre un patrón copia o modelo de la pieza real, normalmente hecho en madera, metal o plástico. El molde se seca al aire y se introduce en un horno para que el material se vuelva rígido. A continuación, el molde se corta en dos mitades para eliminar el patrón del interior. Si la pieza a construir contiene superficies internas se ha de usar un núcleo en el interior del molde. Para fabricar la pieza se hace fluir el Ti fundido en el interior del molde y una vez que el material solidifica, se rompe el molde para extraer la pieza final. Este método de fundición es barato y permite obtener piezas de gran tamaño.

La fundición por revestimiento se utiliza cuando las piezas a fabricar han de cumplir tolerancias pequeñas y poseer buenos acabados superficiales. Según este método, primeramente se construye un modelo en cera de la pieza real. El molde se fabrica recubriendo el modelo con una suspensión cerámica para formar una cáscara rígida. A continuación el modelo de cera se elimina por fusión, por lo que no es necesario cortar el molde. Finalmente se hace fluir el Titanio en el interior del molde y después de que el material haya solidificado se extrae la pieza. La suspensión cerámica con la que se realiza el molde está formado por polvo con un tamaño de partícula muy pequeño, lo cual permite obtener superficies con acabados muy detallados.

actualmente la fundición es utilizada para producir una fracción pequeña del número total de productos fabricados en Ti y su uso se centra principalmente en la fabricación de piezas de gran calidad, como componentes de turborreactores en la industria aeronáutica o turbocompresores en la industria de la automoción.

2.1.3.2. Forjado

En el proceso de forjado se comprime el material mediante la aplicación de presión con una herramienta llamada troquel. El material se deforma plásticamente y así se obtiene la geometría de la pieza final. La mayoría de piezas de Ti forjadas se fabrican utilizando la técnica de troquel cerrado. Este troquel contiene la geometría inversa a la deseada en la pieza final. El troquel está dividido en una parte inferior y una parte superior. La pieza inicial es introducida en el interior del troquel y es comprimida cuando se ejerce presión sobre las partes inferior y superior del troquel. Cuando es sometido a esta presión, el material fluye y adquiere la geometría deseada. Las aleaciones de Ti son más difíciles de forjar que otras aleaciones convencionales como las de Aluminio o los aceros debido a que en general poseen un límite de fluencia elevado y por lo tanto se resisten a fluir.

Además de para crear la geometría final de la pieza, la forja se utiliza de forma conjunta con otros tratamientos térmicos para obtener la microestructura deseada en la pieza. Los parámetros del proceso de forjado y los tratamientos térmicos utilizados han de ser seleccionados en base al tipo de aleación de Ti a procesar y de la microestructura y propiedades mecánicas buscadas. Desde el punto de vista metalúrgico existen dos tipos de forjado para las aleaciones de Ti: forjado alfa-beta, en el cual la pieza se forja a una temperatura inferior a la temperatura de transición β y forjado beta, en la cual la pieza se forja a una temperatura superior a la de transición [14]. Con el forjado alfa-beta se obtienen microestructuras formadas por fase α equiaxial primaria contenida en una matriz β . Esta estructura optimiza la combinación de resistencia y ductilidad del material y su resistencia a la fatiga. Mediante el forjado beta se obtienen microestructuras formadas por una fase α primaria acicular o Widmanstätten dentro de una matriz β . Con este tipo de forjado se busca optimizar la resistencia a la fractura

y mejorar la resistencia a la deformación por fluencia lenta (creep).

La técnica de forjado permite obtener piezas con forma final o cercana a la final y con buenas propiedades mecánicas.

2.1.3.3. Conformado superplástico

El conformado superplástico es un método de fabricación que aprovecha la superplasticidad de algunos materiales para obtener piezas de geometría compleja utilizando un proceso de deformación. Los materiales superplásticos son sólidos cristalinos que en determinados estados, típicamente a temperaturas altas, pueden ser deformados muy por encima de su límite de rotura usual. Al deformar estos materiales, su grosor disminuye de manera uniforme en toda su extensión, sin formar estrechamientos que conducirían a la fractura. Para poder alcanzar la superplasticidad, el material ha de poseer una estructura cristalina con grano fino y una región bifásica. En el caso de las aleaciones de Ti esto se cumple en las aleaciones alfa-beta, como en la aleación Ti6Al4V.

Para realizar el procesado, el material en forma de lámina se coloca sobre un troquel que posee la geometría de la pieza final. A continuación, se calienta el material, típicamente a una temperatura próxima a 900 °C para las aleaciones de Ti, mientras se aplica gas a alta presión que genera grandes deformaciones en el material con el fin de adecuarlo a la geometría del molde.

Las ventajas de esta técnica es que permite fabricar piezas complejas en un solo paso, sin necesidad de mecanizado posterior. Es posible fabricar componentes complejos, divididos usualmente en múltiples piezas, en una sola pieza, lo cual elimina los costes de ensamblado asociados.

2.1.3.4. Pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia es una técnica en la que las piezas se producen a partir de polvo metálico. En la figura 2.2 se muestra la secuencia típica de producción utilizada en esta tecnología. Primeramente se mezcla bien el polvo si se trabaja con varios materiales para que el material resultante sea homogéneo. A continuación se prensa el polvo, comprimiéndolo hasta alcanzar la geometría deseada. Finalmente se somete al polvo a un proceso de sinterizado, que consiste en calentarlo hasta una temperatura inferior a la de fusión para generar una unión metalúrgica en estado sólido entre las partículas y así obtener una pieza rígida. Las piezas obtenidas poseen una forma cercana a la final y la cantidad de material de desecho es mínimo, inferior al obtenido en otros procesos convencionales como la forja o la fundición. Las principales desventajas de esta técnica para el caso del Ti y sus aleaciones están relacionadas con la producción y manipulación del polvo. La producción de polvo de Ti es difícil debido a su alta reactividad con el Oxígeno, lo que encarece el precio del polvo. Esta dificultad se traslada también al equipamiento necesario para almacenar y tratar el polvo de durante el proceso pulvimetalúrgico, ya que es necesario evitar la contaminación atmosférica durante todo el proceso (atomización del polvo, prensado y sinterizado).

Existen múltiples técnicas para obtener polvo de Ti. Se pueden dividir entre las que usan esponja de Titanio como material base, las que usan lingotes y los procesos de atomizado por gas y de electrodo rotatorio. El polvo se obtiene a partir de esponja fragilizándola mediante hidrogenación, para luego triturlarla y machacarla. Finalmente el polvo se deshidrogena mediante un tratamiento térmico en vacío. El proceso pa-

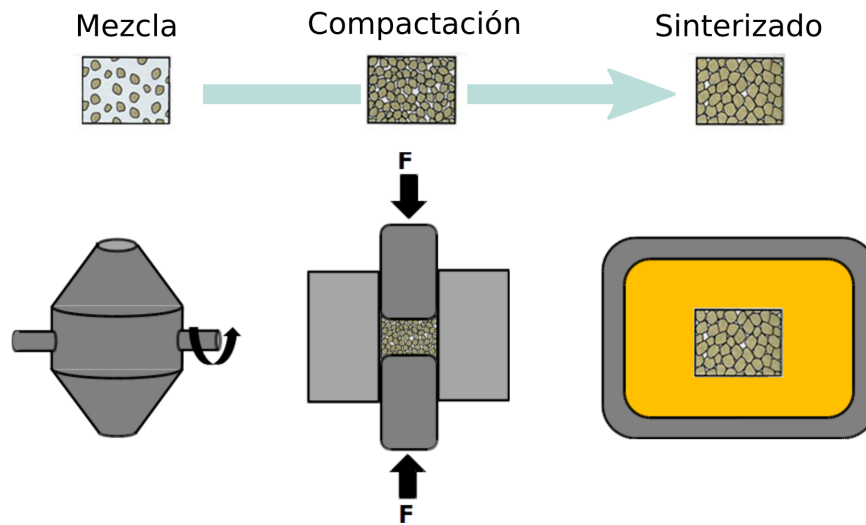


Figura 2.2: Secuencia convencional de producción mediante pulvimetalurgia.

ra obtener polvo a partir de lingotes es similar. Las partículas resultantes de ambos procesos poseen una geometría irregular. Para obtener partículas esféricas se utilizan las técnicas de atomizado por gas o las de electrodo rotatorio o electrodo de plasma rotatorio. En el proceso de atomizado por gas se introduce el material fundido en una cámara inerte y se propulsa mediante gas a alta velocidad. El polvo se obtiene después de que las gotas líquidas de Ti hayan solidificado. En las técnicas de electrodo se utiliza una barra de Ti o una de sus aleaciones como electrodo consumible. El electrodo gira a alta velocidad en una atmósfera inerte y el extremo de la barra se funde mediante un arco de plasma. Del extremo de la barra salen despedidas gotas a alta velocidad, las cuales solidifican durante el vuelo formando las partículas.

Aunque la técnica de prensado y sinterizado convencional es la más simple y económica, existen otras técnicas pulvimetalúrgicas para fabricar piezas a partir de polvo. Una alternativa prometedora es el prensado isostático en caliente (HIP), en el cual el polvo se comprime y se sinteriza a presión y temperatura elevada en un solo paso, usando un gas inerte como medio de compresión. Esta técnica permite reducir en gran medida la porosidad inherente a otras técnicas metalúrgicas y conseguir unas mejores propiedades mecánicas.

2.1.3.5. Fabricación aditiva

Se define fabricación aditiva, según la norma ISO/ASTM 52900:2015 (ASTM F2792) ISO/ASTM 52900:2015 [15] que estandariza la terminología sobre fabricación aditiva, como el proceso consistente en la unión de materiales para fabricar objetos a partir de información proveniente de un modelo 3D, normalmente capa sobre capa, al contrario que en las metodologías de fabricación subtractiva.

Los procesos de fabricación aditiva no están sujetos a las restricciones comúnmente asociadas a los métodos de fabricación tradicionales y permiten el diseño de nuevas geometrías y estructuras que pueden mejorar las propiedades de los componentes fabricados. La fabricación aditiva permite producir piezas directamente a partir de modelos cad digitales, sin tener que pasar por las operaciones de fabricación convencionales,

permitiendo ahorrar tiempos y costes al producir nuevos componentes.

La tecnología láser es una pieza clave en el desarrollo de la fabricación aditiva. Destacan dos tipos de fabricación aditiva mediante láser, esquematizadas en la figura 2.3, la Deposición de Energía Directa (Láser-DED) mediante láser, conocido tradicionalmente como Deposición de Metales mediante Láser (LMD), en la que se deposita el material en forma de polvo o hilo sobre un sustrato, y la Fusión en Cama de Polvo mediante Láser (L-PBF), conocida tradicionalmente como Fusión Selectiva mediante Láser (SLM), en la que se funde el material situado en forma de polvo en una capa y se construye la pieza capa a capa. Algunas de las ventajas de la técnica DED respecto a la técnica PBF son que permite trabajar con un rango muy amplio de materiales, permite realizar piezas mucho más grandes y las tasas de deposición y por lo tanto las velocidades de construcción son mayores. Además, con esta técnica es posible variar la composición del polvo punto a punto, lo que permite generar piezas con composiciones variables y con gradientes funcionales de material. En el aspecto constructivo, a diferencia de lo que ocurre en PBF, es más flexible cuando se desea depositar material sobre piezas ya existentes con geometrías complejas en lugar de sobre un sustrato plano. La ventaja principal del método PBF es que permite obtener precisiones dimensionales mucho mayores. Mientras que con la técnicas de deposición solamente se obtienen piezas con forma cercana a la final, con una resolución dimensional aproximada de 500 μm , que posteriormente necesitan ser mecanizadas, la técnica de PBF permite obtener geometrías muy intrincadas y superficies con resoluciones espaciales muy buenas, del orden de 20 μm . La técnica de DED mediante láser se describirá más en detalle en secciones posteriores.

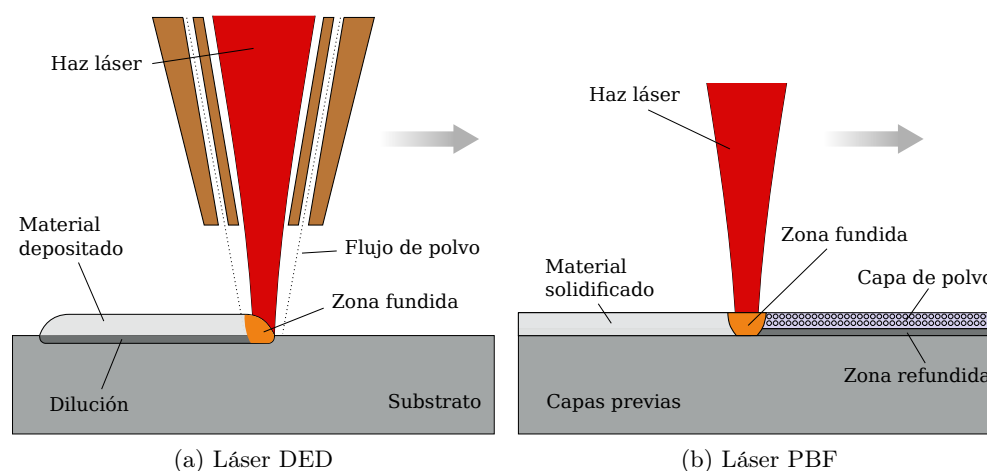


Figura 2.3: Representación esquemática de los procesos Láser-DED y L-PBF.

2.1.3.6. Mecanizado

El mecanizado engloba un conjunto de técnicas que generan la geometría de la pieza mediante eliminación de material, por arranque de viruta o abrasión. Este proceso no es sustitutivo de los procesos mencionados en las secciones anteriores, ya que se parte de productos semielaborados para obtener el acabado final o casi final de la pieza. Algunos ejemplos de técnicas de mecanizado son el fresado, el taladrado, el torneado y el escariado.

El mecanizado del Ti y sus aleaciones presenta múltiples desafíos en comparación

con otras aleaciones metálicas convencionales. Por una parte el Ti reacciona químicamente con la mayoría de materiales de herramienta, lo cual disminuye la vida media de la herramienta. Por otra parte, la baja conductividad del Ti causa que la temperatura de la herramienta aumente mucho durante el mecanizado, lo que también contribuye a reducir su vida útil. Además el Ti tiende a soltar viruta durante el mecanizado, lo que causa problemas con la herramienta de corte. Las soluciones empleadas habitualmente involucran utilizar velocidades de corte bajas, grandes cantidades de fluido refrigerante y materiales de herramienta con diamante sinterizado o carburadas[16].

Ya que el Titanio es un material caro, se busca que el material desechado sea mínimo y para ello se usan métodos de fabricación que generen piezas con forma cercana a la final, con lo que se intenta disminuir el uso del mecanizado al mínimo indispensable.

2.2. Tratamientos superficiales

2.2.1. Introducción

Según la definición de Rickerby y Matthews [17], el objetivo de la ingeniería de superficies es el diseño de sistemas compuestos formados por sustrato más recubrimiento, con una funcionalidad que no puede ser obtenida por el sustrato o el recubrimiento por separado. De esta forma es posible obtener piezas con propiedades distintas en el interior del material y en su superficie. Por ejemplo, se podría obtener un interior del material con buenas propiedades mecánicas, como alta resistencia y tenacidad, y una superficie con alta resistencia al desgaste, a la corrosión o alguna otra propiedad específica.

Existen múltiples técnicas que permiten la modificación u obtención de nuevas superficies sobre materiales. Las técnicas pueden dividirse en dos tipos: aquellas técnicas que modifican la superficie del propio material y aquellas otras que crean un recubrimiento sobre la superficie original. Algunas de las técnicas más importantes para generar recubrimientos son: deposición química de vapor, deposición física de vapor, técnicas químicas y electroquímicas y proyección térmica. Las técnicas de deposición química de vapor y deposición física de vapor son usadas para depositar capas muy finas de material de forma precisa, por ejemplo sobre semiconductores o dispositivos ópticos. Dentro de los métodos químicos y electroquímicos se pueden destacar técnicas como el galvanizado, en el cual se utiliza una corriente eléctrica para generar una capa de iones de un metal sobre la superficie de otro; o el anodizado, que consiste en utilizar una corriente eléctrica para aumentar el espesor de la capa natural de óxido existente en la superficie de un metal. Los métodos mencionados anteriormente generan capas finas de material, en el orden de micrómetros o pocos milímetros. En cuanto a técnicas para generar capas más gruesas se puede mencionar el método de proyección térmica. En este método, se proyectan partículas calientes o fundidas de un material a alta velocidad sobre la superficie de otro, sobre la cuál quedan adheridas. Esta técnica se utiliza fundamentalmente para generar recubrimientos sobre materiales estructurales, con el fin de conferirles protección contra las altas temperaturas, corrosión o desgaste.

En las aleaciones de Ti, los tratamientos superficiales se usan principalmente para aumentar la resistencia al desgaste, mediante técnicas como el nitrurado, el anodizado, el carburizado o la proyección térmica y para aumentar la resistencia a la corrosión, incrementando el grosor de la capa de óxido del titanio con técnicas como el anodizado [18].

2.2.2. Tratamientos láser

Una nueva alternativa a las técnicas convencionales en ingeniería de superficies son los tratamientos superficiales mediante láser. Esta familia de procesos engloba una gran variedad de técnicas que emplean un haz láser como fuente de energía para modificar de algún modo la superficie de un material [19, 20]. El uso de un láser como fuente de energía presenta serias ventajas respecto a las técnicas tradicionales. Por un lado, el láser actúa solamente sobre la zona local más próxima al punto de aplicación, por lo que la mayor parte del sustrato no se ve afectada térmicamente; solo la zona cercana a la superficie que se desea modificar. Por otro lado, mediante la mayoría de las técnicas tradicionales resulta difícil o imposible realizar tratamientos de forma selectiva en determinadas áreas de la superficie. En cambio, con el láser solo se trata la zona en la que el láser es enfocado, con lo que se pueden tratar áreas tanto grandes como pequeñas de geometría arbitraria. Es posible además, mediante el control y variación de los parámetros durante el proceso; potencia, velocidad, distancia focal, etc.; obtener propiedades superficiales diferentes en múltiples zonas de aplicación.

Los tratamientos mediante láser se pueden llevar a cabo tanto con láser pulsados como con láseres continuos. Los tratamientos con láseres pulsados normalmente se centran en obtener modificaciones superficiales en zonas afectadas pequeñas [21]. Un área de aplicación importante para los láseres pulsados es el micromecanizado de superficies, que permite obtener características geométricas de tamaño micrométrico sobre la superficie del material [22, 23]. Recientemente, la aparición de láser ultracortos, con duraciones de pulso en el orden del femtosegundo ha supuesto una revolución en el campo. Estos láseres permiten generar estructuras con resolución submicrométrica y producen una afectación térmica en la pieza mucho menor que con láseres de nanosegundo [24]. Mediante esta técnica es posible generar complejas estructuras jerárquicas micro/nanométricas que modifican de forma drástica el comportamiento superficial del material. Esta tecnología se ha usado en múltiples aplicaciones, como en la creación de superficies superhidrófobas [25, 26], la texturización de materiales para implantes óseos [27], la creación de guías ópticas [28] o el microtaladrado de alta precisión [29].

Los tratamientos mediante láseres continuos normalmente están centrados en obtener modificaciones de tamaño mayor, de orden milimétrico. Esto se debe a que los láseres continuos producen normalmente zonas afectadas térmicamente mucho mayores que las que se obtienen mediante láseres pulsados. En este trabajo se tratan tres técnicas de modificación superficial mediante láseres continuos: el láser cladding o plaqueado láser, la refusión mediante láser y la oxidación térmica mediante láser. Estos tratamientos se describen en las siguientes secciones.

2.2.2.1. Láser cladding

La técnica de láser cladding [30–32], recargue por láser o deposición de material mediante láser es una técnica que utiliza la energía procedente de un haz láser para producir una unión entre un material de aporte y un sustrato de material base. Esta técnica es la precursora de la Deposición de Energía Directa mediante Láser (DED) que se utiliza en el campo de fabricación aditiva. En este proceso se inyecta material en forma de polvo desde una boquilla sobre la superficie de un sustrato, tal como se ilustra en la imagen izquierda de la figura 2.3. El haz láser incide sobre el polvo y sobre la zona de la pieza sobre la que es proyectado el chorro de polvo. Gracias a la energía procedente del haz láser, el polvo y parte de la pieza pasan a estado fundido.

Una vez que la región donde se realiza el aporte queda fuera del rango de incidencia del haz láser, el material enfría rápidamente y pasa a estado sólido, creándose así una unión metalúrgica entre el material de aporte y el material del sustrato.

Esta tecnología permite conseguir espesores de recubrimientos que pueden ir desde las 50 μm hasta los 2 mm. Controlando correctamente el proceso se puede obtener una buena precisión en el acabado y una carga térmica mucho menor y más localizada de lo que se obtendría con otras técnicas de recubrimiento. Los parámetros habituales de control del proceso son la anchura del haz, la velocidad de escaneado, la potencia del láser y el caudal de polvo. Los parámetros del láser determinan la densidad de potencia obtenida, es decir, la cantidad de potencia absorbida por unidad de área de material, el cuál es el factor clave a tener en cuenta en este tipo de procesos. Ya que la fuente láser es una fuente de energía muy localizada se consigue una zona afectada térmicamente y una zona fundida muy pequeña, y por lo tanto, una dilución muy baja. La ventaja de obtener diluciones bajas es que de esta forma la capa de recubrimiento casi no contiene elementos procedentes del sustrato, con lo que se conservan las propiedades del material de aporte.

Durante el proceso se generan grandes gradientes térmicos, los cuales pueden causar la aparición de grietas o grandes distorsiones en la pieza. Debido a los rápidos ciclos de calentamiento y enfriamiento a los que se ve sometida la pieza, se producen grandes tensiones residuales en la misma. Para tratar de mitigar estos problemas es necesario controlar de forma efectiva los parámetros del proceso.

Como se ha comentado, esta técnica se puede utilizar tanto para realizar recubrimientos como para generar piezas en tres dimensiones, formando parte de la familia de técnicas de fabricación aditiva [33, 34]. Para generar geometrías en tres dimensiones se depositan cordones solapados horizontal y verticalmente. Mediante el cálculo adecuado de las trayectorias que deben seguir los cordones de aporte se pueden generar las geometrías deseadas [35–37].

Una de las aplicaciones más importantes del láser cladding en la industria es la reparación de componentes y herramientas dañadas por desgaste. Mediante la reparación se busca recuperar la forma original y reestablecer o mejorar las propiedades de la pieza. Los recubrimientos fabricados pueden aportar distintas funcionalidades dependiendo del material empleado para ello. Aplicaciones típicas son reparación de álabes en turbinas de gas, recubrimientos anticorrosivos en intercambiadores de calor, recubrimientos con carburos para aumentar la dureza en maquinaria de movimiento de tierras y agrícola, o recubrimientos para aumentar la resistencia al desgaste en herramientas de perforación utilizadas en las industrias petrolífera y gasística [38–41].

La buena calidad del producto final puede ser alcanzada solamente si se seleccionan cuidadosamente los parámetros del proceso en base a un profundo conocimiento de los fenómenos físicos involucrados [42–44]. Para ello resulta de gran ayuda el uso de las técnicas de modelado del problema y simulación por ordenador. Gracias a las capacidades computacionales y a las técnicas numéricas existentes actualmente es posible, si bien no resolver la totalidad de la fenomenología involucrada en el proceso láser, sí obtener gran cantidad de información relevante del proceso.

Como ventajas del láser cladding frente a otras técnicas de recubrimiento cabe destacar que produce unas uniones recubrimiento-sustrato fuertes, que se pueden usar múltiples tipos de materiales como recubrimiento (metales, cerámicas, etc.) y que produce zonas afectadas térmicamente muy pequeñas.

Como desventajas o inconvenientes se puede resaltar que el coste de inversión y

mantenimiento para un sistema de este tipo es actualmente alto. Sin embargo, con la aparición de una nueva generación de láseres compuesta por láseres de fibra, diodo y disco, es de esperar que la tecnología de láser cladding crezca en importancia en el futuro. Estos láseres ofrecen una gran eficiencia a un coste relativamente bajo, son más robustos y precisan de un menor mantenimiento que los de generaciones anteriores.

Las técnicas de fabricación aditiva basada en láser para aleaciones de Titanio son de gran interés en diferentes campos tecnológicos, como el aeronáutico o aquellos vinculados al desarrollo de materiales biocompatibles [45]. Como ejemplos de deposición de Titanio puro basado en láser con polvos atomizados con gas se pueden citar a Meacock y Vilar [46] y más recientemente Attar et al. [47]. También se han llevado a cabo investigaciones con Ti6Al4V [48–53] y con otras aleaciones de Ti [54, 55]. En general se obtienen recubrimientos densos y con propiedades mecánicas similares o mejores a las de piezas producidas mediante procesos de fundición y recocido. Sin embargo, las propiedades del material resultante, como acabado superficial, porosidad, resistencia mecánica y microestructura dependen en gran medida de los parámetros utilizados durante el procesado láser [56–58].

En la fabricación mediante láser usando polvo se suelen preferir polvos con morfología esférica en lugar de polvos con granos con forma irregular, debido a que poseen una mejor fluidibilidad [59]. El polvo irregular además tiende a mostrar una alta resistencia a fluir debido a que su superficie es más rugosa, lo que promueve mecanismos de entrelazado y fuerzas de fricción entre las partículas. La superficie más suave de las partículas esféricas permite que el flujo a través del sistema de alimentación de polvo sea más fácil. Esto evita atascamientos y asegura tasas de alimentación estables, problema crucial en los sistemas DED. Aún así, la factibilidad del uso de polvos irregulares se ha testeado en múltiples ocasiones en materiales como acero 316 [60], h13 [61] o hierro puro [62]. De estos estudios se extrae que las propiedades de los recubrimientos fabricados son similares a los fabricados mediante polvos esféricos pero pueden aparecer diferencias en la eficiencia de la deposición. A parte de los problemas relacionados con la granulometría, las distintas rutas de obtención de polvo pueden provocar la existencia de elementos residuales en polvos con la misma composición nominal. Estos elementos residuales pueden alterar las propiedades mecánicas y electroquímicas del material depositado. A pesar de su importancia, no se han publicado muchos estudios sobre este tema. Seyda et al. [63] probó polvos esféricos de Ti6Al4V obtenidos a partir de distintas rutas de producción y encontró diferencias en la ductilidad y la resistencia de las piezas fabricadas. Bauer et al. [64] obtuvo resultados similares al analizar las propiedades mecánicas de recubrimientos generados con polvos de aleación Al-Si-Mg suministrados por distintos fabricantes. En ambos casos los resultados fueron atribuidos a la diferencia en contenido en Oxígeno de los polvos. Näkki et al. [65] estudió el fenómeno de agrietado en caliente de la aleación 625 depositada utilizando polvos diferentes. En este caso el autor relacionó una mayor tendencia al agrietado con la presencia de mayores cantidades de impurezas (S, P o B).

2.2.2.2. Refusión mediante láser

La refusión mediante láser es una técnica en la que se utiliza la energía de un haz láser sobre la superficie de un material para obtener una capa fina de material fundido. La fusión y el rápido enfriamiento que sufre el material durante el tratamiento provoca cambios en su microestructura y por lo tanto modifica las propiedades físicas de la superficie del material. después de este tratamiento se obtiene típicamente microes-

estructuras con el grano más fino. En consecuencia las superficies resultantes poseen una mayor dureza y resistencia al desgaste que el material original.

Numerosos autores han estudiado los efectos de la refusión superficial mediante láser sobre aceros. El aumento de la microdureza después de la refusión en este material se asocia entre otras causas a la formación de martensita, al refinado de grano y al endurecimiento por precipitación [66–68].

También se han realizado estudios utilizando Ti y sus aleaciones. Sun et al. [69] probó que la refusión mediante láser es capaz de mejorar la resistencia a la corrosión de Ti puro comercial (ASTM Grado 2). Yue et al. [70] trató Ti6Al4V con un láser de excímero en atmósferas de Argón y Nitrógeno. En ambos casos las muestras resultantes incrementaron en gran medida su resistencia a la corrosión. Según el autor, esto pudo ser causado por la homogeneización de la composición de la capa superficial y la transformación de fase alfa equiaxial a fase alfa acicular en el primer caso, y a la reducción del contenido en Al en la fase alfa estabilizada. Lisiecki y Klimpel [71] utilizaron un láser de diodo para refundir Ti6Al4V en una atmósfera de N. Las probetas aumentaron su resistencia al desgaste después del tratamiento debido a la formación de nitruros en la superficie del material. Otros autores obtuvieron resultados similares empleando el mismo método [72–74]. Amaya-Vazquez et al. [75] realizó refusiones sobre muestras de TiG2 y Ti6Al4V utilizando un láser de diodo bajo una atmósfera de Ar y concluyó que el incremento de microdureza en ambas muestras y el de corrosión en la muestra de Ti6Al4V estaban asociados a transformaciones de fase en el material. Vaithilingam et al. [76] estudió el efecto de la refusión con láser sobre la química de la superficie de componentes de Ti6Al4V fabricados mediante SLM. Los autores concluyeron que el tratamiento mejoró el acabado superficial pero modificó la composición química de la superficie, aumentando la concentración de Al y V, y la capa de óxido. Yao et al. [77] estudió las propiedades mecánicas y la microestructura de una aleación beta Ti-Zr tras sufrir refusión. En línea con el resto de estudios, encontró que el grano sufrió refinado tras la fusión y que la dureza aumentó debido al cambio en la microestructura y a la presencia de precipitaciones de fase α y ω sobre la matriz β . Candel et al. [78] utilizó la refusión láser sobre piezas de una aleación Ti-30Nb-2Sn obtenida por pulvimetalurgia. El tratamiento fue útil para eliminar la porosidad procedente del proceso pulvimetalúrgico y además permitió reducir el módulo de Young, característica deseada en aleaciones utilizadas en la fabricación de prótesis. La microestructura final retuvo la fase beta sin presencia de martensita o fase alfa en el borde de grano.

El proceso de refusión mediante láser ha sido estudiado como método de estructurado o texturizado superficial. En este proceso se modula en el tiempo la potencia del haz láser para modular el volumen de la capa de material fundido y modificar la geometría de la superficie de la pieza [79].

Mediante la fusión de una capa microscópica del material es posible reducir la rugosidad del material y obtener una superficie pulida, proceso conocido como pulido láser [80–82]. Kumstel y Kirsch [83] aplicó esta técnica sobre Ti6Al4V.

En resumen la técnica de refusión permite cambiar las propiedades mecánicas de la superficie (refinamiento de grano, dureza) y de corrosión. Sin embargo, puede dar lugar también a cambios de composición indeseados e inhomogeneidad en ocasiones. Por lo tanto, en este proceso es importante llevar a cabo un estudio en profundidad y una caracterización adecuada del material y realizar una buena búsqueda de parámetros para que el material resultante cumpla con los requisitos establecidos.

2.2.2.3. Oxidación mediante láser

La excelente resistencia a la corrosión del Ti se atribuye a la formación de una capa natural de óxido sobre su superficie cuando se encuentra en presencia de Oxígeno. El dióxido de Titanio TiO_2 es el óxido más común, pero también pueden formarse otros, como TiO o Ti_2O_3 .

Existen múltiples técnicas para obtener recubrimientos de óxido de Ti: oxidación térmica [84], anodizado [85], deposición química de vapor [86], deposición catódica [87] y oxidación láser [88], entre otras.

La oxidación de metales mediante láser constituye un proceso de corrosión a alta temperatura. El láser calienta el material, y sobre este se forma una capa de óxido producto de la interacción entre el metal y el Oxígeno. El grosor de la capa de óxido formado depende de la temperatura a la que es sometido el material y del tiempo de exposición. Esto quiere decir que la fluencia láser (energía láser por unidad de área, J/m^2) sobre la superficie es el factor determinante a la hora de controlar el grosor de la capa de óxido. Esta capa de óxido es transparente y el color que produce sobre la superficie del Ti es debido a un fenómeno de interferencia de luz en el interior de la capa. El color generado depende del grosor de la capa y de su composición química. Por lo tanto, es posible conseguir múltiples colores mediante el control de los parámetros de proceso, lo que permite utilizar los óxidos con fines decorativos.

La mayor parte de estudios de oxidación mediante láser se han realizado utilizando láseres pulsados. O'Hana et al. [89] demostró la posibilidad de usar la oxidación láser con fines artísticos para el coloreado de joyería. Jwad et al. [90] consiguió reproducir imágenes en alta resolución oxidando la superficie de Ti mediante una matriz de pulsos. Hasta el momento, el coloreado de metales mediante oxidación láser no ha ganado mucha aceptación en la industria debido a que es considerado como un método poco estable y poco repetible. Antończak et al. [91] estudió la influencia de los parámetros de procesado en el color obtenido mediante oxidación láser del Ti. Concluyó que todos los parámetros analizados influyeron en el color obtenido, y que para obtener colores reproducibles según estándares industriales, la tolerancia de los parámetros era pequeña y esta dependía además del color buscado. El autor de dicho estudio propuso el uso de un sistema de control con realimentación para mantener estables los parámetros del proceso. Del Pino et al. [92] oxidó Ti mediante un láser pulsado y observó que el color observado microscópicamente estaba causado por una mezcla de varios colores a escala microscópica. El autor indicó que existía una cierta correlación entre el color de estas zonas microscópicas y la presencia de óxidos con distinta composición en cada zona.

En las aplicaciones médicas, la gran biocompatibilidad del Ti es debida en gran medida a la creación de la capa natural de óxido en su superficie [12]. Esta capa de óxido es química y mecánicamente muy estable y actúa como protectora frente a la corrosión del metal en el medio fisiológico, evitando la liberación de iones metálicos y otros compuestos en el cuerpo. Esta capa es muy pasiva y en caso de volver a quedar expuesto el Ti, se vuelve a crear de forma casi instantánea. Si el cuerpo estuviera directamente expuesto al Ti altamente reactivo, se produciría con toda seguridad un rechazo del implante. Se ha demostrado que la creación de una capa de óxido mayor mediante técnicas de oxidación reduce la cantidad de compuestos metálicos liberados al cuerpo [93, 94]. Cuando se producen capas de óxido de modo artificial se ha de evitar que la capa sea demasiado gruesa. Al sobrepasar un determinado grosor, la capa de óxido de Ti se vuelve frágil y quebradiza. En este estado se pueden originar grietas y desprendimientos de óxido, con lo que la capa pierde sus características protectoras.

2.3. Desarrollo de aleaciones

2.3.1. Pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia permite producir aleaciones que son difíciles de obtener o no pueden ser obtenidas mediante técnicas convencionales de fundición. Debido a su versatilidad a la hora de controlar los constituyentes de la aleación y los parámetros del proceso puede ser utilizada para sintetizar nuevas aleaciones o investigar nuevas microestructuras [95, 96].

En el caso del Ti numerosos estudios han investigado las posibilidades de fabricación de aleaciones β para el sector biomédico, debido a los problemas que presentan con otras técnicas de procesamiento convencionales. Algunos ejemplos son TiMoZrCr [97], TiNbMo [98] o TiNbTa [99]. Sin embargo, el proceso pulvimetalúrgico presenta varias limitaciones, como la presencia de porosidad en el material final, problemas de baja difusividad de ciertos elementos o la obtención de una microestructura final no deseable [100]. En muchas ocasiones esto obliga a tratar termomecánicamente las piezas a posteriori para obtener el producto final [101].

Una ventaja de la tecnología pulvimetalúrgica es que permite obtener materiales internamente porosos, las cuales tienen aplicaciones por ejemplo en el ámbito biomédico [102, 103]. Mediante estas técnicas es posible controlar el tamaño de los poros, el porcentaje de porosidad y el grado de interconectividad de la estructura porosa [104–106]. Estos parámetros afectan a las propiedades mecánicas y tribológicas del material resultante [107].

2.3.2. Procesado láser

La técnica de deposición de metales mediante láser (LMD) es muy versátil a la hora de fabricar piezas multimaterial y de producir aleaciones in situ. Esto es especialmente cierto si el aporte se realiza en forma de polvo. Para la distribución del polvo se puede utilizar una tolva o múltiples tolvas. En el caso de utilizar una tolva, la composición de la aleación resultante es fija para todo el proceso, y viene dada por la proporción entre los diversos materiales en forma de polvo contenidos en la tolva. Si se utilizan múltiples tolvas, una por cada material, más controles independientes para cada una, es posible regular el flujo másico de cada material para obtener la composición deseada en tiempo real. Este último método permitiría modificar la composición a la largo del cordón o entre capas para obtener piezas con gradiente funcional de material. En la figura 2.4 se presenta un esquema de este proceso. Una vez que salen de las tolvas, los polvos son mezclados en el circuito neumático de distribución, que los dirige hacia la boquilla de aporte, desde donde son inyectados hacia el sustrato. El polvo recibe energía del láser durante el vuelo y se deposita sobre el sustrato en estado parcial o totalmente fundido. En la zona fundida del sustrato, los materiales aportados y el material del sustrato para el caso de la primera capa, se mezclan en estado líquido, dando lugar a la aleación o material compuesto buscado. El rango de materiales procesables es muy amplio, pudiéndose obtener desde aleaciones metálicas diversas hasta composites formados por fases distintas. Cuando se trabaja con aporte de múltiples materiales es muy importante optimizar los parámetros de procesamiento para que los polvos elementales tengan suficiente tiempo para fundirse y mezclarse y así la aleación obtenida sea homogénea. Ya que los parámetros óptimos de proceso serán generalmente distintos para cada material, es necesario encontrar una solución de compromiso que permita

optimizar el comportamiento global.

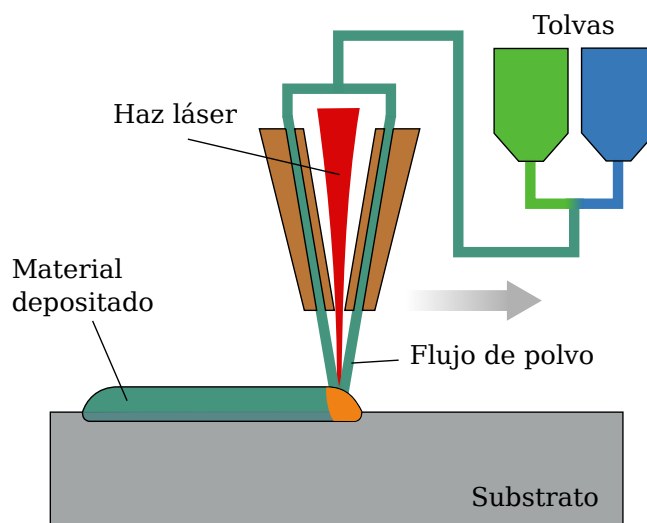


Figura 2.4: Representación esquemática del aporte multimaterial mediante láser.

La idea de utilizar la técnica de láser cladding o LMD para obtener recubrimientos o piezas compuestas por una mezcla de varios materiales no es nueva. En la década de los 80, Takeda et al. [108] propuso el método de mezcla de polvos elementales para obtener aleaciones mediante láser cladding. Posteriormente, siguiendo esta idea, Monson et al. [109] planteó el concepto de fabricación de sólidos multimaterial usando láser cladding. En la década de los 90, diversos autores emplearon técnicas similares consistentes en el uso de múltiples tolvas para generar mapas de composición de diversas aleaciones a partir de polvos elementales [110–112]. Esta técnica también se ha utilizado para fabricar materiales compuestos por matriz metálica con una fase dispersa cerámica [113–116]. La adición de estas partículas cerámicas incrementa en gran medida la resistencia al desgaste del material.

En cuanto al aporte multimaterial de aleaciones de Titanio, Schwendner et al. [117] realizó recubrimientos de aleaciones Ti-10Cr y Ti-10Nb a partir de polvos elementales de Ti, Cr y Nb. Los polvos fueron premezclados antes del proceso según los ratios máxicos establecidos y aportados en el mismo chorro. Los resultados indicaron que la entalpía de mezcla entre los elementos posee un papel importante en el diseño de nuevas aleaciones a partir de polvos elementales. La aleación de Ti-10Cr posee una entalpía de mezcla negativa, lo cuál fomenta la obtención de una composición homogénea y una rápida solidificación. La aleación de Ti-10Nb, en cambio, posee una entalpía de mezcla positiva, por lo que requiere un aporte de energía mayor si se desea evitar una mezcla de los elementos pobre y una aleación heterogénea. Collins et al. [118] comparó los resultados obtenidos al depositar una aleación Timetal 21S de tipo β a partir de polvo prealeado y de polvos elementales de Ti, Mo, Cr, Al, Nb y Si. Los resultados obtenidos fueron similares a los del anterior estudio. Aunque usando polvos elementales es posible obtener una composición química y una microestructura similar a la resultante con polvo prealeado, la entalpía de mezcla tiene un efecto importante en la creación de la aleación. Si la reacción de mezcla entre los elementos es endotérmica, es necesario aumentar la energía del haz láser para obtener una aleación completamente homogénea. El autor del estudio propuso modificar la aleación, sustituyendo los

elementos que poseen una entalpía de mezcla endotérmica por otros que posean una entalpía exotérmica y que por lo tanto faciliten la mezcla. El mismo autor [119], fabricó aleaciones de Ti-V y Ti-Mo mediante aporte por láser a partir de polvos elementales, pero a diferencia de los estudios anteriores, no premezcló el polvo antes del procesamiento láser. Para realizar el aporte empleó un alimentador de polvo con dos tolvas, en las cuales almacenó cada elemento por separado. El autor depositó cordones con gradientes de composición continuos mediante la variación de las tasas de deposición de cada tipo de polvo. Teixeira et al. [120] empleó una técnica similar para obtener gradientes continuos de Ti-Ta en cordones con rangos comprendidos entre Ti y Ti30Ta y Ti30Ta y Ti90Ta.

2.3.3. Aleación Titanio-Niobio

Como se ha comentado anteriormente, las aleaciones de Ti son usadas de forma extensiva como material biomédico debido a su buen rendimiento mecánico, físico y biológico. Dependiendo de los componentes de la aleación, las aleaciones de Ti pueden variar su composición de fases y por lo tanto su comportamiento mecánico. La mayoría de las aleaciones más usadas hasta el momento son las clasificadas como Ti α (como CP Ti) y Ti $\alpha + \beta$ (como Ti6Al4V). Recientemente se están haciendo muchos esfuerzos para obtener aleaciones Ti- β metaestables, en las cuales se incluyen elementos que estabilizan la fase cúbica centrada en el cuerpo (bcc) β . Estas aleaciones poseen la ventaja de tener un módulo elástico inferior, más próximo al módulo elástico del hueso (21 GPa, ver tabla 2.2). Más específicamente, las aleaciones de Titanio-Niobio (TiNb) han sido designadas como candidatas excelentes para aplicaciones biomédicas, debida a la combinación de una alta resistencia y un bajo módulo de Young. El Niobio, elemento refractario de conocida importancia tecnológica y cuyas propiedades básicas se incluyen en la tabla 2.4, posee además la ventaja de poseer una baja toxicidad.

Densidad	8570 kg/m ³
Punto de fusión	2750 K
Punto de ebullición	5017 K
Entalpía de fusión	26.4 kJ/mol
Conductividad térmica	53.7 W/(K m)
Calor específico	265 J/(K kg)

Tabla 2.4: Propiedades físicas del Niobio.

De acuerdo al diagrama de fases de equilibrio del TiNb [121], mostrado en la figura 2.5, pueden aparecer dos fases estables: α y β . Sin embargo debido a la baja difusividad del Nb en el Ti, en condiciones reales es casi imposible alcanzar las condiciones de equilibrio [122]. Por lo tanto, en la práctica, aparecen múltiples fases metaestables (α' , α'' y ω) dependiendo del contenido en Nb y del proceso de obtención de la aleación [121, 123–128]. Además, para contenidos en Nb superiores al 40 % la fase β puede ser retenida en un estado metaestable a temperatura ambiente. Por debajo de este valor, la aleación puede presentar una transformación martensítica durante enfriamiento rápido. Por lo tanto, en estas condiciones, la aleación puede presentar una mezcla de fases α , α' , α'' , y ω y β dependiendo del contenido en Nb del material.

En los últimos años se han llevado a cabo múltiples investigaciones sobre las propiedades de las aleaciones de TiNb para diferentes ratios Nb/Ti. Muchos de ellas han

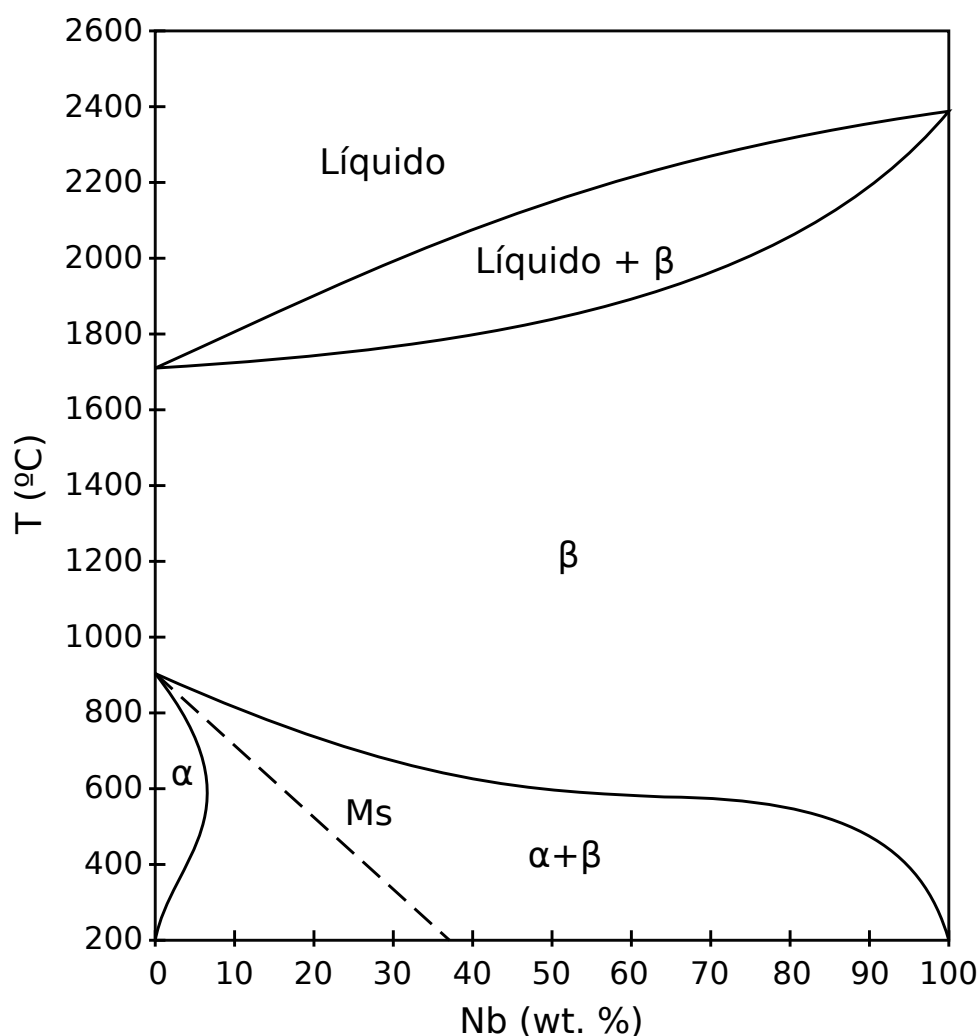


Figura 2.5: Diagrama de fases del TiNb. Datos obtenidos a partir de Moffat D.L. y Kattner U.R., 1988.

consistido en el estudio de muestras de TiNb obtenidas mediante técnicas de fundición convencionales [129–133]. Con la aparición y desarrollo de las técnicas de fabricación aditiva [45], se han llevado a cabo nuevos estudios sobre el desarrollo de aleaciones TiNb mediante técnicas de fabricación aditiva basadas en láser. La mayoría de estas investigaciones se centran en técnicas de fusión con cama de polvo (PBF, SLM, SLS), en las cuales sucesivas capas de polvo, cada una encima de la anterior, son escaneadas y fundidas mediante un láser para obtener la pieza final. Schwab et al. [134] usó polvos atomizados a partir de un lingote de Ti45Nb fundido. Fischer et al. [135] y Wang et al. [136] estudiaron las características de aleaciones de TiNb obtenidas in-situ usando una mezcla de polvos con una composición elemental determinada como material de base. Sin embargo, existen pocos estudios en los que se utilice técnicas de Deposición de Energía Directa (DED láser, DMD, LENS, láser cladding) para la fabricación aditiva de muestras de TiNb. En esta técnica, en lugar de escanear una capa de polvo, el material es continuamente suministrado e inyectado mediante un gas auxiliar debajo de la acción de un láser. solamente Fallah et al. [137] y Fischer et al. [138] informaron,

respectivamente, de las propiedades de aleaciones de Ti45Nb y Ti26.5Nb depositadas mediante láser cladding. En la primera investigación, se usaron polvos elementales premezclados con las proporciones deseadas. Se obtuvo la composición química objetivo a partir de la segunda capa(inclusive), lo que corresponde a 1 mm de altura desde la interfaz con el sustrato. El recubrimiento obtenido estaba libre de poros, presentaba poca dilución y era químicamente homogéneo. La microestructura final consistía únicamente en granos de fase β , de acuerdo a las predicciones teóricas para este porcentaje másico de Nb. En el segundo estudio se usó polvo atomizado prealeado con la composición deseada. El recubrimiento obtenido poseyó la composición buscada, aunque se encontraron impurezas de Oxígeno procedentes del proceso de atomización del polvo. La microestructura final consistió completamente en fase β .

En todos los estudios referenciados anteriormente las aleaciones fueron premezcladas anteriormente al proceso según las composiciones objetivo. Existe por lo tanto un vacío importante en lo relativo a estudios en los que se generen las composiciones de las aleaciones in situ a partir de polvos elementales sin premezclar. La metodología para llevar a cabo dicho proceso se ha implementado en este trabajo. Esta metodología de trabajo permitiría además en el futuro generar piezas con composición con gradiente funcional mediante el control de la composición de material punto a punto.

2.4. Modelado de tratamientos con láser

En los procesos de tratamiento superficial mediante láser se aúnan múltiples procesos físicos. Debido a la inherente complejidad del proceso, surge la necesidad de llevar a cabo experimentos y desarrollar modelos matemáticos que permitan mejorar su entendimiento. Las variables involucradas en el proceso, entre parámetros de proceso y variable físicas, son numerosas, por lo que la realización de experimentos se convierte en un tarea costosa en cuanto a tiempo y recursos materiales utilizados. La simulación y el modelado matemático aparecen como una herramienta complementaria al procedimiento experimental, que permite añadir nuevo conocimiento sobre la fenomenología involucrada en el proceso y/o reducir el número de pruebas llevadas a cabo en los estudios experimentales.

Gracias al desarrollo de la informática en las últimas décadas y a la aparición de las técnicas numéricas modernas, la simulación numérica por ordenador ha crecido considerablemente y se ha instaurado como una herramienta indispensable en diversos campos científicos y tecnológicos. De igual forma, la atención académica al modelado de procesos mediante láser ha crecido en tiempos recientes. En la actualidad, debido a la popularización de las técnicas de fabricación aditiva en la industria, es de esperar que esta tendencia se mantenga en alza.

En los tratamientos considerados en este trabajo, el láser es utilizado como fuente de energía para calentar un material, normalmente en estado sólido. En muchos de los tratamientos, como en soldadura, cladding o refusión, el material tratado sufre transformaciones de fase a causa de la energía inducida por el láser, y se han de considerar las fases líquida o incluso gaseosa (como es el caso de la soldadura keyhole). En general, aunque existan diferencias entre el modelado de los distintos procesos, los fundamentos a aplicar son idénticos para todos ellos.

En las siguientes secciones se realizará un breve repaso sobre la literatura existente relativa al modelado del proceso de láser cladding y del proceso de oxidación. Se omite el proceso de refusión ya que los modelos usados son idénticos a los de láser cladding.

2.4.1. Modelos de láser cladding

En la técnica de láser cladding o deposición de metales mediante láser, es necesario modelar tanto la interacción del láser con el material del sustrato como el aporte de material durante el proceso. En este proceso, el material aportado en forma de polvo es calentado por la acción de un láser y es depositado sobre un sustrato fundido, también debido a la acción del láser. En vista de la complejidad de los fenómenos involucrados, con el objetivo de simplificar el problema, el estudio del proceso se suele dividir en varias etapas desacopladas. Se suelen considerar tres etapas independientes: flujo de polvo, zona fundida y evolución microestructural y formación de tensiones [139].

Durante la primera etapa se estudia el flujo del polvo desde que es impulsado por el sistema de alimentación hasta que entra en contacto con el sustrato. Las partículas que forman el polvo son transportadas neumáticamente desde una o varias tolvas hasta la boquilla de distribución. La boquilla, que tanto puede tener forma cónica como consistir en varios tubos independientes, se encarga de generar un chorro de polvo y focalizarlo para que las partículas sean inyectadas de forma adecuada sobre el sustrato fundido. Una vez las partículas salen de la boquilla, interactúan con el haz láser y su temperatura se eleva. Por tanto, la energía del haz láser se divide entre el sustrato y las partículas.

Diversos autores han usado técnicas numéricas de dinámica de fluidos computacional (CFD) para estudiar el flujo de polvo. La mayoría de estos modelos consideran un flujo de gas estacionario, turbulento e incompresible [140–142]. Pan et al. [143] estudiaron el efecto que tiene el choque de las partículas con las paredes del sistema de distribución en la trayectoria de las partículas a la salida del sistema. Ibarra-Medina y Pinkerton [144] y Tabernero et al. [145] acoplaron un modelo de atenuación del haz láser y calentamiento de las partículas a modelos fluidodinámicos del flujo de polvo. Estos modelos permiten estudiar la evolución de la temperatura de las partículas durante el vuelo, la atenuación del haz por parte del polvo y la distribución de energía final del láser sobre el sustrato. Modelos de atenuación y calentamiento similares han sido empleados en el pasado, utilizando distribuciones de polvo analíticas [146–148]. Ibarra-Medina y Pinkerton [149] estudiaron la interacción entre el flujo de gas-polvo y el sustrato y concluyó que la posición relativa de la boquilla y el sustrato afecta tanto a la atenuación del haz láser, al calentamiento de las partículas y a la concentración másica del haz de polvo, debido al rebote de partículas en el sustrato.

La segunda etapa estudia la evolución del sustrato y el polvo una vez que el material aportado ha entrado en contacto con el sustrato fundido. El material depositado se funde y se mezcla con la parte del sustrato ya fundido. Los enormes gradientes térmicos presentes en la zona de actuación del láser causan fuertes tensiones sobre el material fundido, creando flujos de material líquido altamente transitorios. Al continuar depositando material, este crece por encima de la superficie original del sustrato. Cuando el láser deja de hacer efecto sobre la zona, el material enfría y solidifica en forma de cordón. En esta etapa son objetivos de estudio la evolución de la temperatura del material depositado y el sustrato durante el proceso y la geometría final del cordón o cordones obtenidos.

A pesar de que existen modelos analíticos que ayudan a mejorar la comprensión existente acerca de los fenómenos involucrados en el proceso [150–154], la complejidad de estos fenómenos ha conducido a la utilización generalizada de la simulación numérica. Los primeros modelos numéricos creados para analizar este proceso eran puramente térmicos, es decir, consideran que todo el material se encuentra en estado sólido y no

existe movimiento de fluido. La mayoría de estas simulaciones se llevan a cabo utilizando el método de los elementos finitos (FEM). En estos modelos, la geometría del cordón no se simula, si no que es calculada a partir de datos experimentales o estimada a partir de criterios empíricos [155–158]. La mayoría de estos modelos simulan la adición de material mediante la activación de elementos en la malla computacional usada para discretizar el dominio. Según esta metodología, los grados de libertad asociados al material de aporte solo entran a formar parte del sistema de ecuaciones una vez realizada la deposición del material [159]. Para corregir el error originado al no considerar el intercambio de calor debido al flujo convectivo de material fundido, algunos modelos emplean coeficientes de conducción aumentados o coeficientes de conducción anisotrópicos [160, 161]. Aunque la simulación de cordones simples posee una gran importancia a la hora de estudiar el impacto de las variables físicas en los resultados del proceso, también resulta de gran interés el estudio de condiciones de aporte más cercanas a un proceso industrial real. En esta línea, múltiples investigaciones han estudiado el aporte de múltiples cordones solapados, tanto horizontal como verticalmente [162–166], así como el aporte sobre geometrías más complejas [167].

Durante la fusión del material por parte del láser, se producen corrientes convectivas de líquido que son causadas por dos fenómenos distintos. Por una parte, la fuerza de la gravedad genera corrientes convectivas naturales debido a las diferencias de densidad del fluido causadas por los gradientes de temperatura existentes en la zona fundida. Por otra parte, estos gradientes térmicos generan gradientes en la tensión superficial del líquido, ya que esta depende fuertemente de la temperatura. Estos gradientes causan tensiones en el interior del líquido, las cuales originan corrientes convectivas comúnmente llamadas corrientes de Marangoni. La convención de material caliente produce una redistribución de calor y material en la zona fundida, lo cual no puede ser correctamente predicho por los modelos puramente conductivos. La necesidad de incluir la fenomenología fluidodinámica en las simulaciones, llevó a la aparición de una nueva generación de códigos. Estos códigos suelen utilizar el método de los volúmenes finitos para resolver las ecuaciones de Navier-Stokes que rigen el comportamiento de los fluidos. Las ecuaciones de conservación de la masa, del momento lineal y de la energía se resuelven de forma conjunta con el fin de obtener el campo de velocidades, presiones y de temperatura del fluido en cada instante de tiempo. Para modelar el fenómeno de fusión/solidificación del material, se utilizan formulaciones específicas que calculan las fracciones líquidas y sólidas existentes en cada región basándose en criterios entálpicos, y que limitan numéricamente a cero la velocidad del fluido cuando el material es transformado a estado sólido [168, 169]. Para simular la evolución de la geometría del cordón se utilizan técnicas que permiten monitorizar la superficie libre del líquido y resolver la interfaz entre el material líquido y el gas circundante. Las dos técnicas más populares a este efecto son el método del volumen de fluido (VOF) [170] y el método del conjunto de nivel [171–173]. Los modelos más avanzados son capaces de considerar de forma conjunta los fenómenos en el flujo de polvo y en el interior del material fundido para realizar simulaciones acopladas del proceso completo [174].

La tercera etapa en la que se divide el proceso está compuesta por los fenómenos acaecidos durante la solidificación del material. Durante esta etapa hay dos fenómenos que son factores clave en la calidad de las piezas obtenidas mediante el procesado con láser: la evolución de la microestructura y la distribución de tensiones mecánicas. Las aleaciones habitualmente procesadas mediante láser sufren transformaciones de fase al ser sometida a los ciclos térmicos propios del proceso. Mediante la variación

de los parámetros de control del proceso se puede influir en los ciclos térmicos y por lo tanto en la microestructura final obtenida. Las propiedades mecánicas y físicas de la pieza obtenida dependerán en gran medida de la microestructura presente en el material. Para simular la evolución microestructural diversos autores han acoplado a los modelos térmicos del proceso, modelos termocinéticos que calculan la evolución de las fases microestructurales existentes en la aleación en función de la historia térmica. Se han desarrollado modelos microestructurales para diversas aleaciones, como por ejemplo aceros y aleaciones de Titanio [175–177]. Aunque la mayoría de los modelos microestructurales desarrollado se centran en el cálculo de las fracciones de fase, existen también modelos que intentan predecir el crecimiento dendrítico durante el proceso de solidificación [178, 179].

La distribución de tensiones residuales en la pieza al finalizar el procesado láser condiciona de forma importante las propiedades mecánicas de la pieza. Las tensiones residuales son causadas principalmente por los rápidos cambios de temperatura y gradientes térmicos a los que se ve sometido el material. La evolución de las fases microestructurales que aparecen en el material durante el tratamiento también puede influir sobre las distribuciones de tensiones, ya que diferentes fases pueden poseer propiedades mecánicas muy diferentes. Los modelos de análisis estructural suelen utilizarse acoplados a los modelos térmicos, ejecutándose posteriormente a estos y tomando como entrada las distribuciones de temperaturas obtenidas en la simulación térmica, fig 2.6. Los resultados de la simulación mecánica consisten en los campos de deformaciones y tensiones de la pieza [180–186]. Aunque la validación de los modelos mecánicos es compleja, es posible realizarla mediante técnicas de difracción, como difracción de rayos X [187].

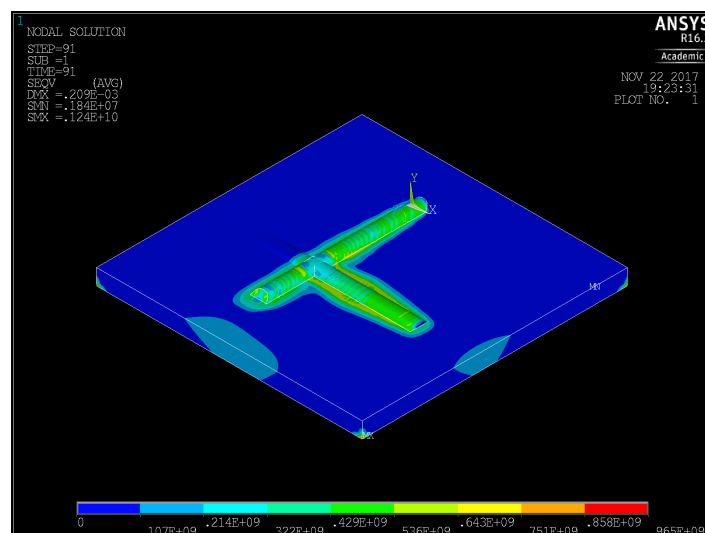


Figura 2.6: Distribución de tensiones de Von Mises durante una deposición de cordones en forma de T. Fuente: Elaboración propia.

Aunque los modelos comentados en este apartado son en general muy avanzados, en la mayoría de los ocasiones no son capaces de predecir y reproducir completamente los resultados experimentales. Esto es debido por un lado a las simplificaciones que es necesario llevar a cabo para poder resolver los modelos: propiedades del material con valor constante, fluido laminar en lugar de turbulento, etc. y por otro lado a la

gran incertidumbre sobre el valor de las propiedades físicas involucradas: absorptividad del haz láser, dependencia de las propiedades del material con la temperatura, valor de la tensión superficial, constantes cinéticas, etc. A pesar de esto, los modelos son de gran utilidad en tanto que aportan información cualitativa y semi-cuantitativa de gran valor acerca de la fenomenología del proceso.

2.4.2. Modelos de oxidación

En la interacción entre gas y metal están involucrados múltiples procesos químicos y físicos que hacen de la oxidación un fenómeno complejo. Wagner [188] desarrolló una teoría para la oxidación a altas temperaturas de metales bajo la suposición de que la oxidación es un fenómeno eminentemente difusivo. Aunque la teoría de Wagner está limitada por las simplificaciones empleadas, forma la base de teorías de oxidación más avanzadas, como las propuestas por Cabrera y Mott [189] y Fromhold Jr y Cook [190].

Para el estudio de la oxidación térmica en la práctica, se han desarrollado leyes cinéticas empíricas que relacionan la velocidad de la oxidación con la temperatura, para diversos materiales y condiciones de procesado. Los modelos cinéticos utilizados contienen constantes que han de ser calculadas experimental o teóricamente. El cálculo experimental de las constantes suele consistir en introducir una probeta del material en un horno, a una determinada presión y temperatura, y estudiar el incremento de masa de la probeta con el paso del tiempo. El incremento de masa de la probeta es causado por la incorporación de Oxígeno, es decir, por la oxidación. Este procedimiento se lleva a cabo para distintas temperaturas para obtener una curva de masa contra tiempo para cada temperatura. De estas curvas se deduce el tipo de ley que sigue la oxidación en cada rango de temperaturas (lineal, parabólica, etc.) y se extraen las constantes cinéticas para cada ley. Se han realizado investigaciones experimentales de este tipo para múltiples metales y aleaciones, como Cobre [191–193], Níquel [194–196], Zinc [194, 197], Zirconio [198, 199], Niobio [200, 201], etc. En Hauffe [202] se puede consultar una revisión detallada de la literatura existente para múltiples metales.

Para el caso del Titanio, Kofstad et al. [203] llevó a cabo un estudio exhaustivo en el que analizó curvas gravimétricas a distintas temperaturas e investigó los mecanismos causantes de la oxidación en cada rango de temperaturas. Posteriormente, otros autores han estudiado la cinética de la oxidación del Ti para distintos rangos de temperatura [204–206].

Múltiples autores han utilizado modelos cinéticos para simular la oxidación térmica durante el procesado láser. Arzuov et al. [207] estudió la oxidación de Cobre mediante un láser continuo de CO_2 . Para realizar el estudio teórico acopló una ley cinética del crecimiento de óxido a un modelo analítico del calentamiento del material mediante el láser. En el modelo tuvo en cuenta que la absorción del láser se ve modificada cuando la capa de óxido se desarrolla sobre la superficie. Pérez et al. [208] investigó el crecimiento de óxido sobre Ti al someterlo a la acción de un láser pulsado. Para ello acopló una ley cinética parabólica del crecimiento del óxido a un modelo unidimensional analítico de la evolución térmica de la interfaz. Estudios posteriores han empleado modelos numéricos para resolver el problema térmico, en una [209], dos [210] y tres dimensiones [211]. Los resultados de los modelos citados no fueron comparados cuantitativamente con los resultados experimentales. Su utilidad reside en que permiten estudiar de forma cualitativa los efectos que los parámetros del proceso puede tener sobre los resultados de la oxidación.

Capítulo 3

Metodología Experimental

3.1. Configuración Experimental

El sistema de procesamiento láser utilizado en este trabajo pertenece al Laboratorio de Aplicaciones Industriales del Láser (LAIL), grupo adscrito a la Universidad de la Coruña (UDC). En los siguientes apartados se describe este equipo en detalle. En la figura 3.1 se presenta un esquema del equipo de procesamiento y en la figura 3.2 se muestran imágenes de los elementos que conforman el sistema. En los distintos tipos de tratamiento láser realizados en este trabajo se utilizaron varios o todos los componentes de esta instalación según las necesidades particulares requeridas por cada proceso.

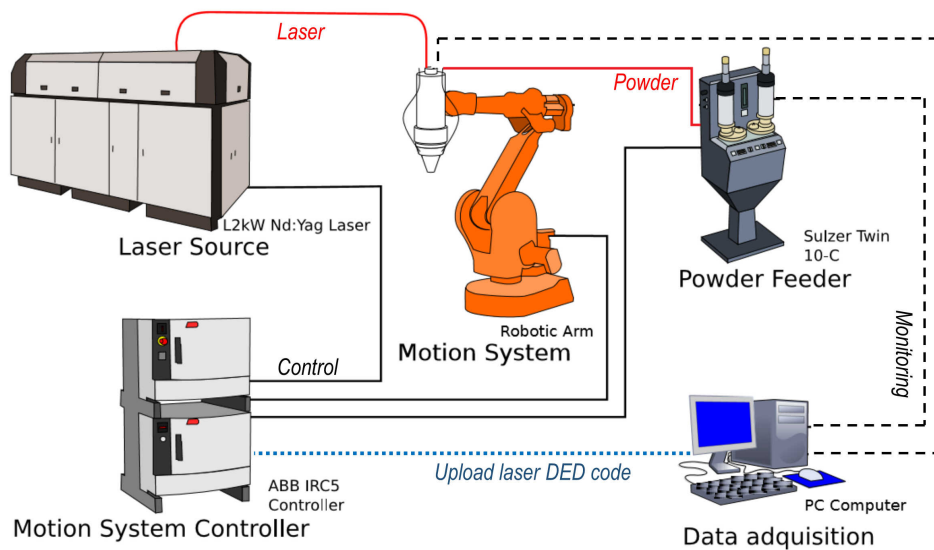


Figura 3.1: Esquema del sistema de procesamiento láser.

3.1.1. Fuente láser

Se utilizó una fuente láser de estado sólido de Nd:YAG (ROFIN-SINAR DY022). Este láser posee una longitud de onda de 1064 nm y una potencia nominal de 2 kW. La potencia mínima y máxima es 110 W y 2200 W respectivamente. La fuente láser se usó en modo continuo. El modo del haz es Top Hat. El diámetro de la fibra es 300

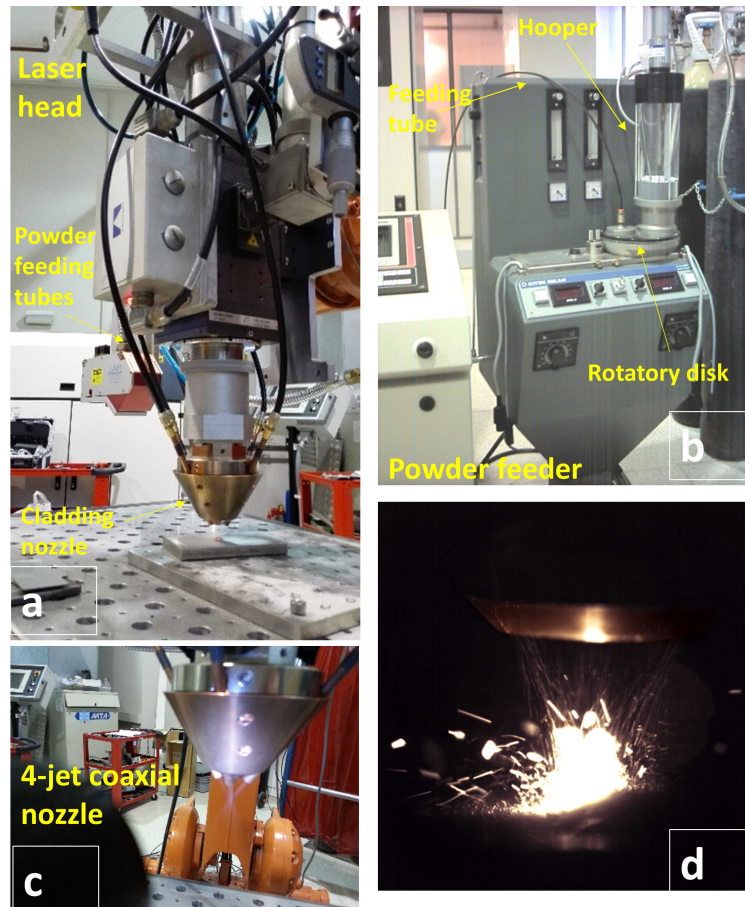


Figura 3.2: Elementos del sistema de procesamiento láser. a: Cabezal láser, b: Alimentador de polvo, c: Boquilla de polvo, d: Aporte de polvo.

μm , la apertura numérica de la fibra es $NA = 0.2$ rad y el parámetro de haz $bpp = 12$ mm.mrad. El factor de calidad de haz es $M^2=35$. El haz láser se aplica desfocalizado sobre la superficie del material, de tal forma que su anchura puede variarse típicamente entre 1 y 4 mm dependiendo de la aplicación.

3.1.2. Robot

Se usó un brazo robótico de 6 ejes, modelo ABB IRB 2400, como sistema de posicionamiento. El robot tiene un peso de 380 kg, un espacio de trabajo máximo de 1.8 m y permite una carga útil de 16 kg. Presenta un rango de velocidades de entre 0.4 y 1000 mm/s, con una precisión de posicionamiento de 0.3 mm y un error de seguimiento de 1 mm.

3.1.3. Alimentador de polvo

El alimentador de polvo utilizado es el model Twin-10-C del fabricante Sulzer Metco. El sistema está compuesto por dos tolvas de almacenamiento de polvo con agitador y rascador extractor, conectadas a dos cámaras presurizadas. En estas cámaras se introduce el polvo proveniente de las tolvas y el gas de transporte en una ranura con

forma de anillo situado en un disco giratorio. El disco gira, desplazando volumétricamente el polvo y el gas hacia una salida conectada al resto del sistema de distribución. La velocidad de los discos se puede variar de forma independiente para controlar el flujo de polvo desde las dos tolvas hacia la boquilla de cladding. La presión del gas de distribución también es regulable. El sistema de alimentación permite utilizar discos con distintos tamaños de ranura según el rango de flujos volumétricos de polvo deseados. Se pueden usar Helio, Argón o Nitrógeno como gases portadores.

3.1.4. Cabezal cladding

El cabezal láser es el modelo coaxial YC50 de Precitec. El conector para la fibra óptica y colimador posee una apertura de 40 mm y la focal del sistema óptico es de 200 mm. El spot mínimo del haz con esta configuración óptica es de 0.3 mm. Al cabezal se conecta una boquilla de distribución de polvo. El cabezal láser dispone de un canal axial por el que se distribuye gas inerte de protección para evitar la oxidación de las piezas procesadas.

Se utilizaron dos tipos de boquilla de distribución de polvo. Una es una boquilla de tres toberas tubulares fabricada por Fraunhofer ILT. Las toberas están situadas radialmente a intervalos de 120° y están orientadas de tal forma que apuntan hacia el vértice de un cono. La boquilla produce un chorro de polvo que consiste en tres flujos individuales provenientes de las toberas y que son focalizadas debajo de la boquilla. La posición z (dirección coaxial) del flujo de polvo se ajusta mediante tornillos instalados en el cabezal. El diámetro mínimo del foco de polvo es de 1.5 mm para tamaños de polvo entre 45 y 90 μm . Las toberas están conectadas con el distribuidor de polvo mediante tubos individuales. Un orificio central coaxial permite el paso del haz láser y de un flujo de gas de protección. La boquilla se refrigera mediante tubos de agua de enfriamiento. La otra boquilla utilizada es el modelo YC30 de Precitec, consistente en cuatro toberas tubulares. El spot mínimo de polvo con esta boquilla es de 2.5 mm. De forma similar a la otra boquilla, la distancia al foco de polvo es ajustable, posee un canal axial para la circulación del gas de protección y la boquilla está refrigerada por agua.

3.2. Metodología

En los siguientes apartados se describe la metodología experimental empleada para llevar a cabo los procesos láser tratados en este trabajo. Los equipos descritos en la sección anterior fueron empleados según las necesidades particulares de ejecución de cada tipo de proceso.

3.2.1. Láser cladding

En el proceso de laser cladding mediante aporte de polvo se utiliza una fuente láser para depositar una capa delgada de metal sobre un sustrato. Para ello se dirige un chorro de polvo a través del haz láser sobre la superficie del sustrato. El haz láser funde las partículas y estas son depositadas sobre el sustrato también fundido por el efecto del láser. Cuando el material solidifica, el resultado es un recubrimiento sólido unido metalúrgicamente al sustrato. Mediante esta técnica es posible depositar un amplio abanico de materiales y se puede obtener capas con grosores de hasta unos

pocos milímetros.

En la figura 3.3 se muestra un esquema de la metodología utilizada en este trabajo para generar recubrimientos mediante la técnica de láser cladding. Para recubrir un área determinada, se aporta el material siguiendo trayectorias paralelas, rectilíneas en el caso más simple. Las líneas rojas en la figura indican las trayectorias seguidas por el haz láser. Debido a la tensión superficial del material aportado sobre el sustrato de base, la sección transversal del cordón adquiere una forma de arco. Si la tasa de deposición y la velocidad se mantiene constante, la altura del cordón producido es aproximadamente uniforme. Los cordones sucesivos se depositan sobre el recubrimiento ya generado con un cierto solape horizontal para que el recubrimiento no posea huecos. En vertical se depositan capas sucesivas hasta que se obtiene un recubrimiento con la altura requerida.

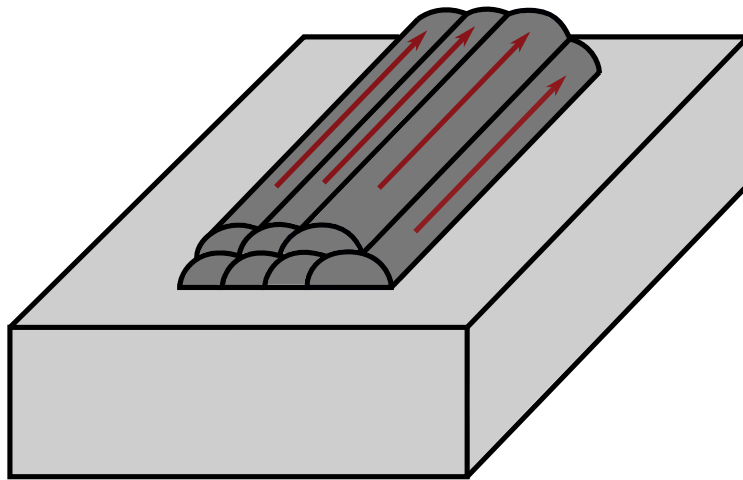


Figura 3.3: Esquema de un recubrimiento generado mediante láser cladding.

Para que el recubrimiento fabricado posea unas propiedades satisfactorias, es de gran importancia el control de los parámetros del procesado. Las principales variables de control del proceso láser son el diámetro del haz láser, la velocidad de escaneo, la potencia del láser y la tasa de deposición del material. Las tres primeras variables definen dos parámetros conocidos como densidad de energía $dE = P/(vd)$ y densidad de potencia: $F = P/(\pi(d/2))^2$, donde P es la potencia, v la velocidad y d el diámetro del haz. Estas variables determinan la cantidad de energía y de potencia depositadas en el material por unidad de superficie. Para procesos cladding, la densidad de potencia asume típicamente valores en el orden de $10^4 \text{ W}/(\text{cm}^2)$. Aumentando las densidades (disminución de la velocidad y el diámetro y aumento de la potencia) se obtendrán volúmenes fundidos y zonas afectadas térmicamente mayores. Una disminución en sus valores provocará el efecto contrario. La potencia suministrada en el proceso debe de ir en consonancia con la cantidad de masa aportada por unidad de tiempo. La energía disponible ha de ser capaz de fundir completamente el material de aporte y parte del sustrato para obtener una buena unión metalúrgica entre el recubrimiento generado y el sustrato de base. Sin embargo, si se aumenta demasiado la energía suministrada se producirá una dilución excesiva del material del sustrato, lo cual es indeseable. Por lo tanto, para optimizar los parámetros del proceso habrá que llegar a una solución de compromiso en la que se logre fundir completamente el material aportado y se

produzca una buena unión metalúrgica con el sustrato, pero a la vez se minimice la dilución.

Los parámetros óptimos de proceso para cada recubrimiento dependerán en gran medida del material o materiales utilizados para el aporte y el sustrato. La respuesta térmica del material ante el aporte de energía variará dependiendo de sus valores de densidad, calor específico, conductividad y punto de fusión, entre otros. A pesar de la complejidad que posee ajustar tantos parámetros del proceso, la experiencia ha demostrado que existen ventanas de valores típicos recurrentes en el láser cladding. La potencia suele presentar valores en el orden de 1-2 kW, dependiendo del diámetro de haz utilizado, cuyos valores usuales están comprendidos en el rango de 1-4 mm. El diámetro del haz en la superficie del material posee una gran influencia sobre la geometría de los cordones obtenidos. Si la energía suministrada es suficiente para fundir el material, los cordones tendrán un ancho similar al diámetro del haz láser. En general además, los cordones tendrán una altura bastante inferior a su anchura. Por ejemplo, utilizando un haz de diámetro igual a 2 mm será frecuente obtener cordones con ese ancho y con una altura de aproximadamente 0.4 mm. La velocidad de escaneado está típicamente acotada entre 10 y 20 mm/s. Aumentando la velocidad se disminuye el tiempo de fabricación del sustrato (si la tasa de aporte por unidad de longitud no cambia) pero también provocará un aumento en la velocidad de enfriamiento del material, lo que puede influir en la microestructura obtenida. Además, especialmente en aportes multimaterial, un aumento de la velocidad de escaneado podría causar que el material solidifique demasiado rápido y que los elementos de aporte no dispongan de tiempo suficiente para mezclarse adecuadamente mientras que están en estado fundido. En cuanto a la tasa de aporte, esta variable suele adquirir valores en el orden de los pocos mg/s. Mayores tasas de aporte implicarán cordones con mayor altura y menores tiempos de fabricación del recubrimiento. Sin embargo esto también llevará generalmente a menores eficiencias (más material desechado) y requerirá un suministro de energía mayor para fundir todo el material aportado.

En lo referente al suministro de polvo, en este trabajo se emplea un alimentador de polvo de tipo volumétrico. Este alimentador consta de dos tolvas que permiten almacenar cada polvo por separado. Cada tolva está acoplada a una cámara presurizada que contiene un disco giratorio con una ranura en forma de anillo en su superficie. El polvo proveniente de la tolva entra en la cámara por un orificio y se deposita en el interior de la ranura. Además del orificio para el polvo, la cámara posee otra entrada por la que se introduce gas de arrastre. Al girar el disco, el polvo contenido en la ranura es desplazado hacia un orificio de salida, donde junto con el gas de arrastre es dirigido hacia la boquilla de aporte. La velocidad del disco es controlable, lo cual permite regular la tasa de deposición del polvo. Además, también es posible modificar la presión del gas de entrada.

Los discos de ambas tolvas se controlan de forma independiente mediante una aplicación de control desarrollada en el laboratorio. De esta forma, es posible ajustar la velocidad de giro de cada disco para controlar las tasas de deposición por separado y en consecuencia los ratios máxicos de los materiales a la salida.

Los polvos viajan por el sistema neumático en tubos separados hasta que llegan a un separador de polvo. En este componente, los polvos entran por dos orificios a una cámara donde son mezclados. La cámara posee en el extremo contrario orificios de salida, conectados a los tubos que transportan el polvo ya mezclado hacia las toberas de la boquilla de aporte. La cámara posee tantos orificios de salida como toberas posee

la boquilla de aporte. En la boquilla también existe un orificio coaxial por el que se inyecta gas de protección axialmente.

Las toberas de la boquilla de aporte están posicionadas y orientadas de tal forma que focalizan el polvo en el mismo punto. El haz láser se focaliza entorno a este punto para calentar y fundir las partículas de polvo. La energía del haz láser se divide entre la que incide sobre las partículas y la que incide sobre el sustrato. Para maximizar la eficiencia del proceso de aporte esta división de energía ha de ser equilibrada, de lo contrario parte de las partículas y del sustrato podrían permanecer sin fundir. Cuando la interacción entre las partículas y el sustrato se produce estando en estado sólido alguna de las partes, en especial el sustrato, el polvo rebota contra la superficie y sale despedido hacia el exterior, perdiéndose a efectos del proceso y disminuyendo la eficiencia del proceso. Ya que los materiales utilizados en este trabajo, titanio y niobio, son relativamente caros, es importante en un proceso de estas características intentar maximizar la eficiencia para minimizar la cantidad de material de deshecho.

El empleo de aleaciones distintas para el recubrimiento y para el sustrato provoca que en la zona de dilución se genere una composición intermedia entre ambas. El área comprendida por esta zona dependerá del grado de refusión del sustrato. Si la cantidad de volumen de material fundido del sustrato es demasiado elevada en relación al volumen de recubrimiento, la composición del recubrimiento se vería alterada, lo que podría causar que la aleación obtenida no cumpliera con los requisitos establecidos. Además, en el caso en que el material de aporte y el sustrato no fuesen similares, los materiales podrían no ser compatibles para las composiciones generadas en la interfase, lo que podría llevar al fallo de la unión entre sustrato y recubrimiento. En este trabajo los polvos de Ti y Nb son aportados sobre un sustrato también de titanio. Al ser Ti la base tanto de la aleación del sustrato como la del recubrimiento, el problema de incompatibilidad entre ambos se minimiza. Para obtener recubrimientos con las composiciones requeridas, sin variaciones importantes en toda su extensión, se trata de optimizar los parámetros láser para alcanzar la dilución mínima que permita una unión metalúrgica satisfactoria.

3.2.1.1. Alimentador de polvo y calibración

En la figura 3.4 se muestra un esquema del disco de alimentación de polvo. Como se ha explicado anteriormente, el polvo almacenado en la tolva se extiende sobre un surco con forma de anillo situado en la superficie de un disco, y es transportado por la rotación del disco hacia un orificio de salida, donde es succionado junto con el gas de transporte hacia el resto del sistema.

La tasa de deposición de polvo, es decir, la masa de polvo que sale hacia el sistema por unidad de tiempo, se controla mediante la velocidad de giro del disco. A su vez, la velocidad del disco se ajusta especificando una señal de voltaje en el alimentador. El objetivo de la calibración de polvo es obtener la relación entre el voltaje y la tasa de deposición para un tipo de polvo y disco.

El tamaño del surco, es decir altura y ancho, determinan la sección disponible para el paso del polvo. Para una determinada velocidad de rotación de disco, el volumen de material transportado por unidad de tiempo es igual al producto de la sección del surco por la velocidad del disco. La cantidad de masa transportada en este volumen dependerá de la densidad aparente del polvo. Si se desea obtener tasas de deposición mayores se utilizarán discos con tamaños de surco mayor y viceversa. También se pue-

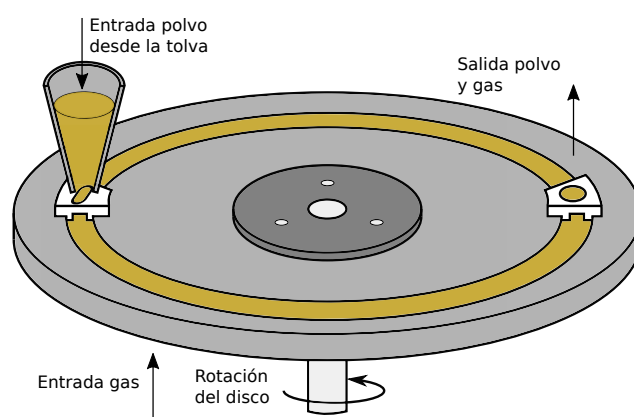


Figura 3.4: Esquema del disco alimentador de polvo.

den utilizar discos con surcos más profundos o anchos cuando se empleen polvos con un tamaño grande de partícula o polvos que presenten una mala fluidez, ya que una sección de surco mayor puede ayudar a aliviar la tendencia del polvo a compactarse y atascarse. Será necesario realizar una calibración para cada tipo de disco, debido a que las secciones de las ranura son distintas, y para cada tipo de polvo, pues cada material poseerá distribuciones de tamaño de partícula y densidades aparentes diferentes. Además, es necesario realizar la calibración para cada una de las dos tolvas utilizados, pues no son exactamente iguales.

Para realizar la calibración se fija un valor de voltaje en el alimentador y se recoge el polvo a la salida de la boquilla de aporte durante 1 minuto. A continuación, se pesa el polvo recogido en una balanza electrónica de precisión. A partir del valor de masa de polvo recogido se calcula el flujo másico de polvo. Este proceso se repite para diferentes valores de voltaje para obtener una curva de calibración que representa el flujo másico frente al voltaje o la velocidad de rotación del disco. Cuando el polvo fluye correctamente y no se producen obturaciones en el surco, la curva de calibración resultante es lineal.

3.2.2. Refusión mediante láser

Se llevó a cabo la refusión de piezas de TiNb multimetalúrgicas fabricadas mediante pulvimetalurgia. Mediante la mayoría de procesos pulvimetalúrgicos se obtienen piezas inherentemente porosas. Aplicando un láser sobre la superficie de material, es posible fundir una pequeña capa de material, permitiendo así que la mayor parte del gas que estaba atrapado entre las partículas sólidas escape hacia el exterior. De esta forma se obtiene una capa de material netamente densa. El tratamiento de refusión permite además modificar la microestructura de la capa afectada térmicamente por el láser. Durante el rápido ciclo térmico al que se ve sometido el material durante el procesado láser se obtienen microestructuras imposibles de obtener durante el proceso pulvimetalúrgico.

Las probetas fabricadas mediante pulvimetalurgia fueron suministradas por el Instituto de Tecnología de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia. A continuación se explica resumidamente el procedimiento utilizado por el grupo de investigación suministrador para fabricar las piezas tratadas mediante láser en este trabajo.

Las operaciones llevadas a cabo para obtener las piezas por pulvimetalurgia son las siguientes:

- Los polvos elementales de Ti y Nb se mezclan en la proporción necesaria para obtener la composición deseada.
- La mezcla de polvos se compacta isostáticamente en frío para obtener una pieza en verde.
- La pieza en verde se sinteriza a alta temperatura en alto vacío. Esto provoca la difusión del Ti y el Nb. La resistencia de la pieza aumenta debido a la unión formada entre las partículas.

Las piezas fabricadas poseen unas dimensiones en el orden del centímetro de ancho y alto y 2 cm de largo.

El objetivo final es obtener una pieza 100 % densa y con un tamaño de grano fino. La microestructura ha de ser 100 % beta, con forma de grano equiaxial. Se busca evitar la formación de las fases martensíticas α'' y ω para que el módulo elástico sea bajo. El proceso metalúrgico presenta varios problemas en este sentido. Por una parte, el Nb es un material refractario, por lo tanto difícil de fundir, lo que obliga a utilizar temperaturas muy altas durante el tratamiento en el horno (más de 1300°C). Por otra parte, la difusión del Nb es lenta, lo que involucra tiempos en el horno elevados (más de 4 horas). Además, el polvo de titanio tiende a ganar oxígeno cuando se mantiene a temperaturas de 600°C, situación que se da durante el tratamiento en horno. En las aleaciones β la inclusión de oxígeno en la aleación es un problema importante, ya que el oxígeno estabiliza la fase alfa del titanio y por lo tanto impide o reduce la formación de fase beta. La presencia de la fase alfa incrementa el módulo elástico y la fragilidad de la aleación.

Los parámetros de procesamiento láser que se pueden modificar para controlar el proceso de fusión son: potencia láser, velocidad relativa entre el láser y la pieza y diámetro del spot láser sobre la superficie. La profundidad de la capa de material fundido dependerá de la densidad de potencia aplicada sobre la superficie, la cual es función de los parámetros de proceso anteriormente mencionados. Las refusiones se realizaron en atmósfera abierta y con gas de protección para disminuir la posible oxidación de las muestras. Los parámetros de procesamiento controlan las variables del procesamiento térmico de la pieza: temperatura máxima alcanzada, tiempo de permanencia por encima de la temperatura de transición beta y velocidad de enfriamiento. Estas variables determinan las fases metalúrgicas formadas durante el procesamiento. Se busca un conjunto de parámetros que maximice la cantidad de fase beta obtenida. Gracias a las altas velocidades de enfriamiento alcanzadas durante los procesos de tratamiento con láser, se espera poder evitar la formación de fase alfa en el borde de grano.

Las probetas a procesar se irradiaron siguiendo trayectorias rectas y paralelas, según lo mostrado en la figura 3.5. Las líneas rojas en la figura indican las trayectorias seguidas por el haz láser. Las trayectorias se realizan de tal forma que exista un cierto solape entre la zona fundida en cada pasada. La geometría de la zona fundida generada en la dirección vertical (en profundidad), en el plano perpendicular a la dirección de movimiento, es típicamente semi-elíptica. Al solapar las trayectorias se consigue que la profundidad de la capa refundida sea aproximadamente constante, en lugar de ondulatoria.

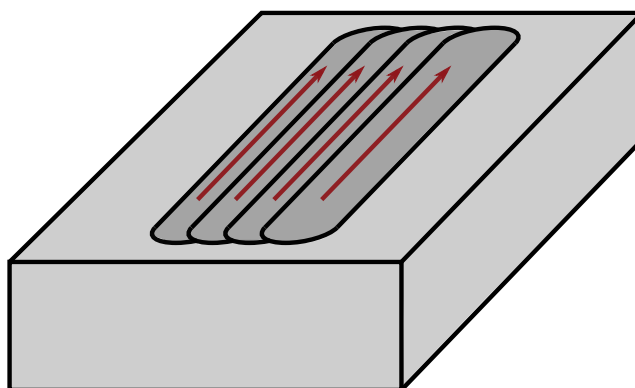


Figura 3.5: Esquema del proceso de refusión mediante láser.

De la misma forma que en el láser cladding, la densidad de potencia sobre la pieza determinará el volumen de material fundido resultante. Los parámetros del proceso deben de ser ajustados para obtener una capa refundida homogénea y con la profundidad deseada. Se ha de prestar especial atención a que los poros se eliminen completamente y que el material resultante sea perfectamente denso.

3.2.3. Oxidación mediante láser

Se empleó un haz láser para realizar oxidación superficial de titanio. La oxidación mediante láser es un tipo de oxidación a alta temperatura de metales. El haz láser actúa como fuente de energía que eleva la temperatura del metal. Cuando la temperatura es alta el oxígeno atmosférico se difunde en el metal y se forma una capa de óxido sobre la superficie. Cuanto más alta sea la temperatura alcanzada mayor será la cantidad de óxido formado, ya que la velocidad de difusión del oxígeno en el metal aumenta con la temperatura. Por otra parte, como la oxidación es un fenómeno difusivo y por lo tanto dependiente del tiempo, la cantidad de óxido formado, es decir, el grosor de la capa de óxido, será directamente proporcional al tiempo durante el cuál la reacción de oxidación está activa. Mediante la determinación de los parámetros de procesamiento láser es posible controlar el ciclo térmico que sufre el material y el tiempo de interacción.

Cuando se irradia una pieza mediante un láser, solo se calienta la zona directamente bajo el influjo del haz, lo que permite realizar calentamientos muy localizados. La temperatura del material circundante se eleva debido a la conducción de calor desde la zona caliente irradiada. Para que se produzca oxidación en la superficie, el material ha de sobrepasar una temperatura umbral. Con el láser es posible conseguir zonas afectadas térmicamente por encima de esta temperatura muy pequeñas, lo cuál es imposible para la gran mayoría de técnicas de oxidación. Si se une este factor a la facilidad que poseen los sistemas láser para dirigir libremente la trayectoria del haz, es posible mediante sistemas de desplazamiento oxidar una superficie siguiendo trayectorias arbitrarias. Esto es especialmente útil en las aplicaciones decorativas de la oxidación de metales.

El ciclo térmico que experimenta un punto de la superficie estará condicionado por la energía por unidad de tiempo depositada sobre ese punto a lo largo del proceso. Este valor depende de los parámetros del procesamiento láser: potencia del láser, velocidad de escaneo, diámetro del foco en la superficie y solape entre pasadas.

La potencia del haz láser controla directamente cuanta energía por unidad de tiempo se deposita en el sustrato, por lo que cuanto mayor sea la potencia empleada más altas serán las temperaturas alcanzadas por el material.

La velocidad de escaneado es la velocidad a la que el haz láser se mueve por la superficie y controla directamente el tiempo de interacción entre el haz y el material. A mayor velocidad, menor es el tiempo de interacción y por lo tanto la energía total depositada, lo que lleva a temperaturas menores.

El diámetro del haz láser sobre la superficie determina el área total afectada por la radiación. Ya que la energía que transporta el haz es constante, cuanto menor sea el área afectada, mayor será la energía depositada por unidad de área y viceversa. Por lo tanto, con diámetros de haz más pequeños se obtendrán temperaturas locales mayores.

El efecto del solape es importante cuando se realizan múltiples pasadas con el haz láser sobre la misma zona. En este caso, cada punto de la superficie se ve sometido a múltiples ciclos térmicos, los cuales crean óxido aditivamente sobre el óxido ya existente si las condiciones de temperatura se cumplen. Cuanto menor sea la distancia entre trayectorias (mayor solape), más energía recibirá cada punto de la superficie y por lo tanto mayor será el grosor de la capa de óxido resultante.

Es necesario escoger cuidadosamente los parámetros de procesamiento para evitar la fusión de la pieza debido al sobrecalentamiento en la zona directamente situado debajo del centro del haz láser, ya que durante un proceso de oxidación no se desea que haya fusión. Además, se trata de evitar que el óxido se fracture y agriete, lo cual sucede cuando el óxido crece demasiado debido a una energía depositada excesiva. Cuando llegan a este punto, las capas de óxido no son estables ni química ni mecánicamente y pierden su capacidad protectora contra la corrosión.

En este trabajo se llevó a cabo la oxidación de áreas rectangulares mediante el escaneado de líneas paralelas. El procedimiento es análogo al de refusión láser y por lo tanto sigue el esquema de la figura 3.5, con la diferencia de que en este caso se ha de mantener el material por debajo de la temperatura de fusión. El cabezal láser está sujeto al extremo de un brazo robótico de 6 ejes. Las piezas a tratar se colocaron sobre una mesa horizontal y el robot posicionó el cabezal de tal forma que el haz láser incidiese perpendicularmente sobre la cara superior de las piezas. Durante el procesamiento el robot mueve el haz láser a velocidad constante y en línea recta sobre la pieza. Una vez finalizada esa línea, el robot ejecuta un desplazamiento lateral basándose en el solape requerido y a continuación escanea otra línea recta paralela a la anterior. El proceso se repite hasta que el conjunto de líneas recubre totalmente el ancho del área a irradiar.

3.2.4. Materiales

3.2.4.1. Polvo Ti esférico

Polvo de CP-Ti suministrado por TLS Technik GmbH atomizado por gas. El fabricante lo certifica como Grado 2, con una pureza mayor al 99.5 %. La morfología de los granos de polvo es esférica y la distribución de tamaños de partículas es $-100 + 45 \mu\text{m}$. En la parte izquierda de la figura 3.6 se muestra una imagen de microscopía electrónica del polvo atomizado por gas.

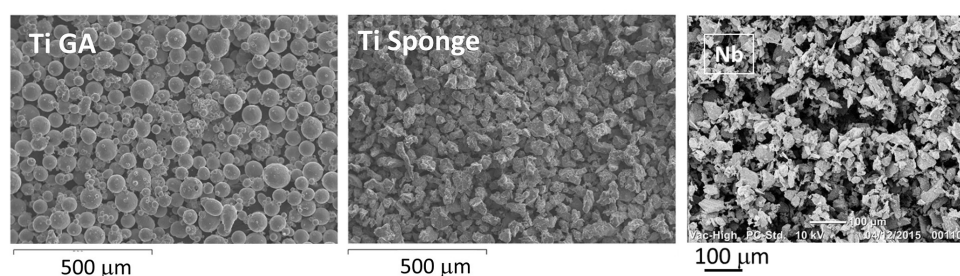


Figura 3.6: Imágenes obtenidas en microscopio electrónico (SEM) del polvo de Ti GA, Ti esponja y Nb utilizados en este trabajo.

3.2.4.2. Polvo Ti esponja

Polvo de CP-Ti suministrado por HC Stark (Amperit 155) producido a partir de esponja de titanio, con una pureza mayor al 99.5 %. Las partículas de polvo presentan morfología angular, en forma de bloque. La distribución de tamaños de partícula es -63 μm . En la parte central de la figura 3.6 se muestra una imagen de microscopía electrónica correspondiente al polvo obtenido a partir de esponja de titanio.

3.2.4.3. Polvo Nb

Polvo de Nb suministrado por HC Stark producido a partir de fusión y trituración de material base, con una pureza mayor al 99.9 %. Las partículas presentan una morfología irregular. El tamaño de partículas es de 5-45 μm . En la parte derecha de la figura 3.6 se muestra una imagen de microscopía electrónica del polvo de Nb.

3.2.4.4. Substrato Ti

Los substratos para los experimentos de laser cladding y oxidación consistieron en planchas de CP-Ti laminadas. El espesor de dichas planchas es de 3 mm.

3.2.5. Caracterización de muestras

3.2.5.1. Inspección metalográfica

Se realizó una inspección metalográfica sobre los recubrimientos fabricados mediante láser. Después de realizar el recubrimiento las probetas se cortan con una sierra de disco en la dirección transversal de los cordones. A continuación se lija y se pule la superficie del corte. Las muestras son inspeccionadas con un microscopio óptico. Mediante el análisis de las imágenes del microscopio se puede calcular la dilución en el substrato y la zona afectada térmicamente. Además, se puede detectar la presencia de poros, grietas o discontinuidades que puedan afectar negativamente al recubrimiento.

La superficie de los cortes transversales se puede atacar químicamente para revelar la microestructura. Así, se pueden observar geometrías características de grano que revelen la presencia de ciertas fases microestructurales en la muestra.

3.2.5.2. Estudio de microdureza

La dureza de los recubrimientos fabricados se analizó mediante ensayo de dureza Vickers. Los ensayos de dureza miden la habilidad del material para resistir a la deformación plástica cuando se aplica una fuerza sobre el mismo. El test de dureza consiste en aplicar una fuerza sobre la superficie del material a medir utilizando un indentador con punta de diamante, para así obtener una indentación sobre la superficie. La profundidad de la indentación da el valor de la dureza de la muestra. Cuanto más pequeña es la indentación, más duro es el material. El indentador posee forma piramidal, con una base cuadrada y un ángulo de 136° entre caras opuestas. La dureza se representa mediante el número de Vickers HV, el cual es igual al ratio F/A , donde F es la fuerza aplicada al diamante en kilogramos-fuerza y A es el área de la superficie resultante de la indentación en milímetros cuadrados.

En este trabajo los ensayos de dureza se realizaron sobre cortes de las probetas previamente lijados y pulidos. Se realizaron indentaciones en las zonas correspondientes a los recubrimientos y en las correspondientes a los sustratos para determinar la diferencia de dureza entre ambas. A este efecto se realizaron perfiles de profundidad comenzando desde la superficie superior del recubrimiento hasta llegar al sustrato. También se realizaron medidas en horizontal para comprobar la homogeneidad de la dureza a lo largo de los recubrimientos. Las indentaciones se realizaron a intervalos regulares con una separación usual de 0.1 y 0.2 mm. El equipo utilizado para realizar las medidas consiste en un microdurómetro Shimadzu HMV-2.

3.2.5.3. Análisis SEM-EDS

La microscopía electrónica de barrido (SEM) junto con la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX) permite realizar análisis elementales semicuantitativos de una muestra. En la técnica de EDS se lanza un haz de electrones sobre la muestra, causando que los electrones de la muestra se exciten y emitan rayos X. Los rayos X emitidos se analizan mediante un espectrómetro de dispersión de energía. La energía de los rayos X medida es característica de la estructura atómica de los elementos desde los que fueron emitidos y por lo tanto es posible determinar la composición elemental de la muestra analizada.

En este trabajo se utilizó la técnica SEM-EDS para realizar la caracterización elemental de las muestras de TiNb: recubrimientos y refusiones. Para ello se utilizó el microscopio electrónico JEOL JSM-6400 equipado con EDS de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la UDC.

3.2.5.4. Análisis XRD

La técnica de difracción de rayos se utiliza para analizar la composición de fases de materiales cristalinos. En esta técnica se lanzan rayos X monocromáticos sobre un material. Parte de los rayos X son dispersados por el material e interfieren constructivamente, formando un patrón de difracción. Este patrón se compara con bases de datos para distintos materiales cristalinos y así se identifican las fases presentes en el material.

El análisis XRD se ha realizado de forma cualitativa para hallar las fases presentes en los materiales estudiados. Se utilizó difracción por rayos X para obtener las fases metalúrgicas presentes en las muestras de Ti y de TiNb. Se usó XRD además para

caracterizar los óxidos obtenidos en el proceso de oxidación. Los equipos utilizados fueron: difractómetro de rayos X D4 Endeavor Bruker-Nonius para las muestras de polvo de los Servicios de Investigación de la UDC, difractómetro de alta resolución Philips XPERT Pro de los Servicios de Microscopía Electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia para las muestras sólidas de Ti y TiNb y difractómetro de rayos X D5000 de Siemens para las muestras oxidadas mediante láser de los Servicios de Investigación de la UDC.

3.2.5.5. Análisis EBSD

La técnica de difracción de electrones por retrodispersión (EBSD) es una técnica de caracterización cristalográfica y microestructural. En esta técnica se lanza un haz de electrones sobre una muestra cristalina situado dentro de un microscopio electrónico. Los electrones interactúan con los átomos de la red cristalina y algunos de los electrones son recibidos de vuelta. A continuación se usa una pantalla fosforescente para medir el patrón de intensidad formado por los electrones salientes. Este patrón de difracción permite medir las orientaciones de los cristales de la red e identificar las fases presentes en cada punto.

Se utilizó un microscopio electrónico (SEM) JEOL JSM 6300 equipado con un detector EBSD de los Servicios de Microscopía Electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia para realizar mapas de fases en las muestras de TiNb. También se empleó para inspeccionar la morfología de los granos y estudiar como esta se ve afectada por el tratamiento térmico mediante láser.

Aunque también se utilizó difracción de rayos X (XRD) para medir el porcentaje de fases de los materiales procesados, esta técnica no aporta ningún tipo de información sobre la distribución espacial de las fases. Además, la técnica de XRD solo aporta información cualitativa sobre las fases presentes, no las cantidades exactas de cada fase. Por lo tanto, el EBSD añade información importante para el análisis de resultados que no puede ser obtenida mediante otras técnicas.

3.2.5.6. Análisis de la resistencia a la corrosión

Los tests de polarización potenciodinámica permiten identificar mecanismos de corrosión y calcular la velocidad de dichas reacciones en materiales sometidos a un medio corrosivo. Estos experimentos se realizan comúnmente con una configuración de tres electrodos: un electrodo de trabajo que es la muestra a analizar y donde se produce la reacción de interés, un electrodo auxiliar o contraelectrodo que se usa para transferir la corriente generada en el electrodo de trabajo y un electrodo que funciona como referencia para la medición de potencial en el electrodo de trabajo. Los tres electrodos están sumergidos en una solución que funciona como medio corrosivo. Un aparato llamado potenciostato mantiene el potencial constante entre el electrodo de trabajo y el de referencia. Para este valor de potencial constante se mide la corriente que fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. El potencial del electrodo se varía a una velocidad determinada a lo largo de un rango amplio de potenciales. El resultado de los experimentos son curvas de intensidad frente a potencial, las cuales permiten comparar la resistencia a la corrosión de distintos materiales. Es típico presentar los valores de intensidad en escala logarítmica.

En este trabajo se realizaron estudios de corrosión para comparar la resistencia a la corrosión de recubrimientos de titanio. Para ello se utilizó el potenciostato/galvanostato

Autolab PGSTAT302N.

3.2.5.7. Análisis elemental del polvo

Se realizó el análisis elemental del polvo de Ti. Se analizó el contenido en Oxígeno, Nitrógeno e Hidrógeno mediante análisis de combustión en el Centro de Caracterización e Desenvolvimento de materiais de la Universidade Federal de Sao Carlos con el equipo LECO ONH-836. También se usó el ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente) de los Servicios de Investigación de la UDC para analizar otros elementos residuales (Fe, Mn, Mo...).

3.2.5.8. Análisis tamaño de partículas de polvo

Se analizó la distribución de tamaño de partículas de los polvos utilizados mediante análisis por dispersión de luz con el equipo Saturn Digisizer II de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la UDC.

Capítulo 4

Metodología Numérica

4.1. Análisis térmico mediante FEM

El campo de temperaturas de la pieza durante el procesamiento láser es modelado por la ecuación del calor en tres dimensiones:

$$\frac{\partial(\rho(T)h(T))}{\partial t} - \nabla \cdot (k(T)\nabla T) = Q(t) \quad \text{en } \Omega \quad (4.1)$$

$$T(x, 0) = T_0(x) \quad \text{en } \Omega, t = 0 \quad (4.2)$$

$$k(T)\frac{\partial T}{\partial n} = -h(T - T_\infty) + q''(t) \quad \text{en } \Gamma_1 \quad (4.3)$$

$$T = T_2 \quad \text{en } \Gamma_2 \quad (4.4)$$

Donde $h(T) = \int_{T_{ref}}^T c(T) dT$ es la entalpía, c el calor específico, ρ la densidad másica, k la conductividad térmica, Q la generación volumétrica de calor, h el coeficiente de convección y q'' el flujo térmico.

La ecuación del calor está sujeta a condiciones iniciales y de contorno. La condición inicial 4.2 especifica la temperatura de todo punto perteneciente al dominio de resolución durante el instante inicial $t=0$. Las ecuaciones 4.3 y 4.4 representan las condiciones de contorno. La condición 4.3 es de tipo Robin, la cuál es una condición de contorno en la que se combinan intercambio de calor por convección con el medio y flujo de calor hacia o desde la superficie del contorno. La condición 4.4 representa una condición de contorno de tipo Dirichlet, en la cual se fija la temperatura del contorno a un valor determinado. La ecuación del calor solo posee solución analítica para geometrías y condiciones de contorno sencillos. Para casos más complejos como el que se trata en este trabajo, la ecuación 4.1 ha de ser resuelta numéricamente de forma aproximada. La ecuación 4.1 es una ecuación en derivadas parciales de tipo parabólico. Además, en este caso, los coeficientes correspondientes a las propiedades físicas del material dependen de la solución de la ecuación, esto es, de la temperatura. Debido a esto, la ecuación se convierte en no lineal, y es necesario utilizar técnicas específicas para resolverla.

Para resolver numéricamente las ecuaciones 4.1 - 4.4 se usa el método de los elementos finitos (FEM) [212–215]. En este método, el dominio del problema se discretiza en un conjunto de subdominios no intersecantes llamados elementos finitos. Estos subdominios poseen normalmente forma de poliedro. La ecuación diferencial a resolver se reformula en un sistema de ecuaciones algebraicas, en el cual el vector de soluciones

corresponde a los valores que toma la solución de la ecuación diferencial en los vértices de los elementos. Para discretizar la ecuación diferencial se definen funciones de interpolación en cada elemento, llamadas funciones de forma, que aproximan el valor de la solución en cada elemento.

A continuación se explicará de forma resumida el proceso de discretización con el que se obtiene el sistema de ecuaciones final a partir de la ecuación diferencial original.

La ecuación 4.1 se denomina forma fuerte de la ecuación diferencial. La formulación fuerte del problema requiere que la función solución y sus derivadas sean continuas hasta un cierto grado. Para tratar el problema mediante el método de los elementos finitos se convierte esta forma a la llamada formulación débil o formulación variacional [216]. Ambas formas representan la misma ecuación diferencial pero en la forma débil el problema se reconvierte en una ecuación integral definida sobre un determinado espacio de funciones, lo cual es conveniente para resolver el problema numéricamente. En la formulación débil se relaja el requisito de continuidad en todos los puntos del dominio, y solo se requiere que existan algunas integrales que involucren la función solución y sus derivadas.

La ecuación 4.1 se puede escribir en la forma:

$$\frac{\partial(\rho(T)h(T))}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (k(T)\nabla T) = Q(t) \quad (4.5)$$

La ecuación 4.5 es una ecuación diferencial cuyas coordenadas independientes son el tiempo y el espacio. Para resolver la ecuación numéricamente se discretiza tanto temporal como espacialmente. Primeramente se lleva a cabo la discretización temporal, aunque también habría sido válido realizar el proceso en orden contrario. La derivada de la temperatura depende del tiempo. Esta derivada se discretiza utilizando una fórmula de diferenciación hacia atrás de segundo orden (BDF-2), según:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\frac{3}{2}T_n - 2T_{n-1} + \frac{1}{2}T_{n-2}}{\Delta t_n} \quad (4.6)$$

donde el subíndice n indica que el valor de la variable se evalúa en el paso de tiempo n . Este método es implícito y de segundo orden. Para conocer el valor de la derivada temporal de la variable es necesario conocer el valor de la variable en el paso de tiempo actual y en los dos anteriores.

En la ecuación 4.5 las propiedades del material: densidad ρ , entalpía h y conductividad k dependen de la solución del problema, la temperatura T . Se utiliza el método de Newton para linealizar estas variables. Por comodidad, se define la variable F y su derivada como:

$$F(t) = \frac{\partial(\rho h)}{\partial T} \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial F(T)}{\partial T} = h \frac{\partial^2 \rho}{\partial T^2} + 2 \frac{\partial \rho}{\partial T} \frac{\partial h}{\partial T} + \rho \frac{\partial^2 h}{\partial T^2} \quad (4.8)$$

donde se ha omitido la dependencia de las variables con la temperatura por brevedad. Se expresa el valor de las variables dependientes en el paso de tiempo actual en

función del valor en el paso de tiempo anterior y el cambio en la variable solución:

$$T_n^{k+1} = T_n^k + \delta T^k \quad (4.9)$$

$$F(T_n^{k+1}) = F(T_n^k) + \frac{\partial F(T_n^k)}{\partial T} \delta T^k \quad (4.10)$$

$$K(T_n^{k+1}) = K(T_n^k) + \frac{\partial K(T_n^k)}{\partial T} \delta T^k \quad (4.11)$$

Sustituyendo en la ecuación 4.5 y desarrollando se obtiene:

$$\begin{aligned} (F(T_n^k) + \frac{\partial F(T_n^k)}{\partial T} \delta T^k) \frac{\frac{3}{2} \delta T^k + \frac{3}{2} T_n^k - 2T_{n-1} + \frac{1}{2} T_{n-2}}{\Delta t_n} \\ - \nabla \cdot [K(T_n^k) \nabla \delta T^k + \frac{\partial K(T_n^k)}{\partial T} \nabla T_n^k \delta T^k] = Q_n + \nabla \cdot [K(T_n^k) \nabla T_n^k] \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F(T_n^k)}{\partial T} \frac{\frac{3}{2} T_n^k - 2T_{n-1} + \frac{1}{2} T_{n-2}}{\Delta t_n} + F(T_n^k) \frac{3}{2} \frac{1}{\Delta t_n} \right) \delta T^k \\ - \nabla \cdot (K(T_n^k) \nabla \delta T^k) - \nabla \cdot \left(\frac{\partial K(T_n^k)}{\partial T} \nabla T_n^k \delta T^k \right) \\ = Q_n - F(T_n^k) \frac{\frac{3}{2} T_n^k - 2T_{n-1} + \frac{1}{2} T_{n-2}}{\Delta t_n} + \nabla \cdot (K(T_n^k) \nabla T_n^k) \end{aligned} \quad (4.13)$$

En la ecuación anterior la variable a resolver es la variación de la temperatura en el paso de tiempo actual δT^k . Se agrupan los términos que multiplican a δT^k en una nueva variable:

$$a = \frac{\partial F(T_n^k)}{\partial T} \frac{\frac{3}{2} T_n^k - 2T_{n-1} + \frac{1}{2} T_{n-2}}{\Delta t_n} + F(T_n^k) \frac{3}{2} \frac{1}{\Delta t_n} \quad (4.14)$$

La forma débil de la ecuación 4.13 se obtiene multiplicando por una función test v_T e integrando por partes en el dominio Ω :

$$\begin{aligned} a \langle v_T, \delta T^k \rangle - \langle v_T, \nabla \cdot (K(T_n^k) \nabla \delta T^k) \rangle - \langle v_T, \nabla \cdot \left(\frac{\partial K(T_n^k)}{\partial T} \nabla T_n^k \delta T_n \right) \rangle \\ = \langle v_T, b \rangle + \langle v_T, \nabla \cdot (K(T_n^k) \nabla T_n^k) \rangle \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} a \langle v_T, \delta T^k \rangle_\Omega + \langle \nabla v_T, K(T_n^k) \nabla \delta T^k \rangle_\Omega - \langle v_T, K(T_n^k) \vec{n} \cdot \nabla \delta T^k \rangle_{\partial\Omega} \\ + \langle \nabla v_T, \frac{\partial K(T_n^k)}{\partial T} \nabla T_n^k \delta T^k \rangle_\Omega - \langle v_T, \frac{\partial K(T_n^k)}{\partial T} \delta T^k \vec{n} \cdot \nabla T_n^k \rangle_{\partial\Omega} \\ = \langle v_T, b \rangle_\Omega - \langle \nabla v_T, K(T_n^k) \nabla T_n^k \rangle_\Omega + \langle v_T, K(T_n^k) \vec{n} \cdot \nabla T_n^k \rangle_{\partial\Omega} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Para que la ecuación diferencial esté correctamente definida es necesario introducir las condiciones de contorno. La versión discretizada de la condición de contorno de Robin 4.3 es:

$$\left[K(T_n^k) + \frac{\partial K(T_n^k)}{\partial T} \delta T^k \right] \left[\frac{\partial}{\partial n} (T_n^k + \delta T^k) \right] = -h(T_n^k + \delta T^k - T_\infty) + q'' \quad (4.17)$$

La ecuación de la condición de contorno se linealiza, desarrollando y eliminando términos en $(\delta T^k)^2$, obteniendo:

$$K(T_n^k) \frac{\partial(\delta T_n^k)}{\partial n} + \frac{\partial K(T_n^k)}{\partial T} \frac{\partial T_n^k}{\partial n} \delta T_n^k + K(T_n^k) \frac{\partial T_n^k}{\partial n} = -h(T_n^k - T_\infty) - h\delta T_n^k + q'' \quad (4.18)$$

Se sustituye la condición de contorno 4.18 en la ecuación diferencial 4.16. Reordenando términos se llega a la versión final de la ecuación diferencial:

$$a\langle v_T, \delta T^k \rangle_\Omega + K(T_n^k) \langle \nabla v_T, \nabla \delta T^k \rangle_\Omega + \frac{\partial K(T_n^k)}{\partial T} \nabla T_n^k \langle \nabla v_T, \delta T^k \rangle_\Omega + h\langle v_T, \delta T^k \rangle_{\partial\Omega} = \langle v_T, b \rangle_\Omega - \langle \nabla v_T, K(T_n^k) \nabla T_n^k \rangle_\Omega - \langle v_T, h(T_n^k - T_\infty) - q'' \rangle_{\partial\Omega} \quad (4.19)$$

Aquí la solución δT^k es una función continua contenida en el espacio de Sobolev $H^1(\Omega)$. Para resolver numéricamente la ecuación 4.19 se reduce este espacio a un espacio con dimensión finita con bases $\{\varphi_0, \dots, \varphi_{N-1}\}$. De esta forma, la solución se puede escribir como:

$$\delta T^k = \sum_{j=0}^{N-1} \delta U_j^k \varphi_j \quad (4.20)$$

Los valores φ_j denotan las funciones de forma utilizadas en el método de los elementos finitos. El dominio del problema se discretiza en una malla computacional compuesta por elementos poliédricos. Las funciones de forma están definidos en cada uno de estos elementos y se utilizan para aproximar la función solución real. Las variables δU_j son coeficientes de expansión desconocidos, los cuáles se pretende determinar para conocer la solución. Estas variables representan los grados de libertad del problema, es decir, los valores que toma la solución en la malla computacional.

Si se usan las funciones de base como funciones test y se sustituye la definición 4.20 en la ecuación 4.19 se obtiene un sistema de ecuaciones lineales en U^k para un paso de tiempo n , que junto la ecuación de actualización de la solución tienen la forma:

$$A^k \delta U^k = F^k \quad (4.21)$$

$$U^{k+1} = U^k + \delta U^k \quad (4.22)$$

Las ecuaciones 4.21 y 4.22 pueden ser resueltas de forma iterativa para cada paso de tiempo mediante un ordenador. La solución es el vector U_n^{k+1} , que contiene los valores de la temperatura en todos los nodos de la malla computacional, para el paso de tiempo n y la iteración $k+1$.

Gracias al hecho de que las funciones de forma solo poseen un valor distinto de cero en los elementos a los cuales pertenecen, el sistema de ecuaciones lineal resultante 4.21 es disperso, lo que es ventajoso a la hora de resolver el sistema de forma eficiente. Este sistema lineal puede ser resuelto mediante dos clases de métodos: métodos directos y métodos iterativos.

La mayoría de métodos directos para la resolución de sistemas dispersos son variaciones de la descomposición LU. La descomposición LU factoriza la matriz del sistema

como producto de una matriz triangular inferior y una matriz triangular superior. La ventaja de descomponer el sistema en dos matrices triangulares es que estas matrices pueden ser resueltas de forma más eficiente utilizando sustituciones hacia delante y hacia atrás, sin tener que utilizar el método de eliminación Gaussiana. Los métodos directos toman en consideración el patrón de dispersión de la matriz del sistema para reducir la memoria y el tiempo de cpu utilizados en la resolución. Las ventajas de esta clase de métodos es que son muy robustos y que resuelven el sistema de forma exacta. La principal desventaja es que son computacionalmente costosos cuando el tamaño del problema es grande. Para problemas en tres dimensiones, el número de operaciones necesarios para resolver el sistema crece según $O(N^{7/3})$ y la memoria según $O(N^{5/3})$. Esto hace que los procedimientos directos sean inviables para problemas con cientos de miles o millones de grados de libertad.

Los métodos iterativos, como su nombre indica, resuelven el sistema de ecuaciones de forma iterativa. Estos métodos parten de una solución estimada inicial y mejoran la solución en cada iteración hasta que se cumple el criterio de parada, típicamente cuando el residuo es menor que una tolerancia determinada. Los métodos iterativos por lo tanto resuelven el sistema de forma aproximada, aunque en la práctica esto es irrelevante si el error obtenido es pequeño. Los procedimientos iterativos más populares forman parte de la familia de métodos de subespacios de Krylov. Estas técnicas están basadas en procesos proyectivos sobre subespacios de Krylov, los cuáles son subespacios cuyas bases poseen la forma $p(A)v$, donde p es un polinomio función de la matriz del sistema A . Estas técnicas aproximan la solución del sistema $A^{-1}b$ por $p(A)b$ de forma iterativa hasta minimizar el residuo. Forman parte de esta familia por ejemplo el método del gradiente conjugado (CG), utilizado para resolver sistemas simétricos, o el método del residuo mínimo generalizado (GMRES) para sistemas no simétricos. Los métodos iterativos solo requieren realizar multiplicaciones matriz vector y no acceso elemento por elemento.

Estos métodos requieren menos memoria que los métodos directos, poseyendo un escalado en memoria típicamente lineal $O(N)$ y además son habitualmente más fáciles de paralelizar. Estas dos cualidades los hacen muy adecuados para la resolución de problemas grandes con muchos grados de libertad. La desventaja de estos métodos respecto a los directos es que son menos robustos y pueden no converger si el número de condición de la matriz del sistema es alto. Debido a esto, es habitual utilizar estrategias de preconditionamiento para disminuir el número de condición del sistema y mejorar la convergencia. El preconditionador escogido dependerá del problema físico estudiado y de la forma de la matriz. La eficiencia y la convergencia del método iterativa dependerá en gran medida del uso de un buen preconditionador.

Para implementar el método de los elementos finitos en la práctica, en este trabajo se utilizó la librería deal.II [217, 218]. Esta es una librería de elementos finitos de software libre desarrollada en C++ y que provee de todas las herramientas necesarias para desarrollar códigos de elementos finitos usados para resolver una gran variedad de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales. La librería permite la utilización de capacidades avanzadas: refinamiento de malla adaptativo (h, p y hp), multitud de tipos de elementos finitos, paralelización tanto con memoria compartida como distribuida, uso de programación orientada a objetos y técnicas de programación avanzadas, inclusión de librerías populares de resolución de sistemas de ecuaciones lineales, etc. En este trabajo se decidió utilizar esta librería en lugar de otros paquetes comerciales, principalmente por la flexibilidad que aporta y por la cantidad de herramientas

que pone al servicio del usuario. La flexibilidad es un tema especialmente importante cuando se estudian múltiples fenómenos físicos acoplados entre si y algunos de estos no están implementados en el paquete comercial. Al tratarse conceptualmente de una librería y no de una aplicación, el usuario, en este caso el investigador, es el que decide como y de que forma se construye el código de elementos finitos usado para resolver el problema físico pertinente sin tener que estar sujeto a un esquema preestablecido.

4.2. Modelo láser cladding

El modelo de láser cladding desarrollado se divide conceptualmente en varias partes que se corresponden con los etapas que hay que llevar a cabo para plantear y resolver las simulaciones: generación de la geometría la pieza, malla y resolución de las ecuaciones (tratado en la sección anterior).

4.2.1. Generación de la geometría

En el proceso de láser cladding la geometría relevante suele consistir en la pieza o sustrato sobre la cuál se va a realizar el recubrimiento y el material que se deposita en forma de cordón sobre dicho sustrato.

La geometría del sustrato es independiente de los parámetros del procesado láser y por lo tanto puede ser generada a priori de forma manual o automática. El sustrato consiste habitualmente en una placa plana, con lo que la geometría se define simplemente especificando las dimensiones de un ortoedro. Por otra parte, la geometría del cordón o cordones depositados sobre el sustrato dependerá en gran medida de los parámetros usados en el procesado.

Por estas razones, sería conveniente disponer de un método que fuese capaz de generar la geometría de los cordones durante la simulación de manera automática. Para tal efecto se desarrolló un código en el lenguaje de programación Python que se encarga de definir la geometría de cada cordón y de establecer las relaciones topológicas entre múltiples cordones cuando en el proceso se deposita más de un cordón. El funcionamiento de dicho código se explica en las siguientes subsecciones.

4.2.1.1. Geometría del cordón

Conceptualmente, un cordón de material de aporte puede ser considerado como un forma 2d cerrada que es extruida a lo largo de una curva para formar un cuerpo solido 3D. Por lo tanto, la geometría del cordón queda definida mediante su sección transversal(la forma cerrada) y la curva usada para la extrusión.

La sección transversal de un cordón, tal como se muestra en la figura 4.1, se parametriza mediante las siguiente cuatro variables:

- P_0 : punto extremo izquierdo
- P_1 : punto extremo derecho
- f_{bot} : función correspondiente a la curva inferior de la sección
- f_{top} : función correspondiente a la curva superior de la sección

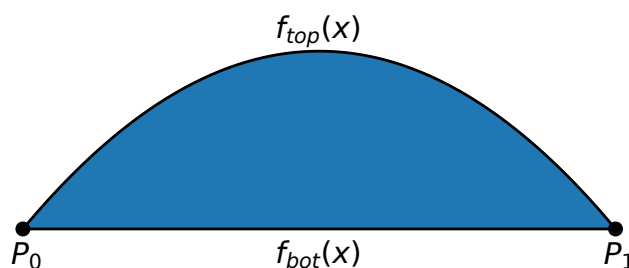


Figura 4.1: Geometría de la sección transversal de un cordón

Las curvas inferior y superior de la sección se representan mediante funciones de una sola variable cualesquieras f_{bot} y f_{top} , bajo la condición de que sólo se intersequen en los dos puntos extremos P_0 y P_1 .

Cada función de contorno pueden estar definida en uno o más trozos. En el caso de estar dividida en varios trozos, los puntos del contorno son evaluados por funciones definidas en cada una de la subregiones. Esto es útil cuando se pretende construir el contorno de un cordón que ha sido depositado sobre múltiples cordones. En este caso, la parte inferior del cordón queda dividida en tramos, cada una correspondiente a la parte superior de uno de los cordones inferiores. En la figura 4.2, se muestra en naranja un cordón depositado sobre substrato y cordón; en verde un cordón depositado sobre tres cordones; y en rojo un cordón depositado sobre substrato y dos cordones.

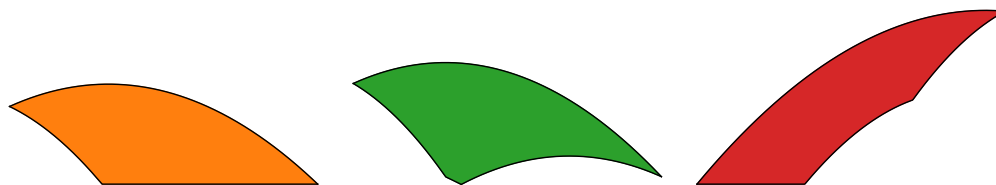


Figura 4.2: Cordones con distintas formas inferiores.

4.2.1.2. Generación de múltiples cordones

En el caso en el que existen múltiples cordones no basta sólo con definir la geometría de los mismos, si no que también es necesario establecer las relaciones topológicas existentes entre los cordones. A cada cordón se le asocia una lista de cordones vecinos, es decir, aquellos cordones que comparten parte de su contorno. A su vez, la lista de vecinos se divide en vecinos superiores y vecinos inferiores. Así, el cordón queda representado por una estructura de datos que contiene los siguientes atributos:

- P_0 : punto extremo izquierdo
- P_1 : punto extremo derecho
- f_{bot} : función correspondiente a la curva inferior de la sección
- f_{top} : función correspondiente a la curva superior de la sección

- $neighbours_{top}$: vecinos en la parte superior del cordón
- $neighbours_{bot}$: vecinos en la parte inferior del cordón
- x_{ntop} : coordenadas x extremas de los vecinos superiores
- x_{nbot} : coordenadas x extremas de los vecinos inferiores

Los vecinos inferiores y superiores corresponden respectivamente a cordones depositados previa y posteriormente al presente cordón. Los vectores de coordenadas x_{ntop} y x_{nbot} son necesarios para resolver la topología del recubrimiento, ya que permiten conocer la posición horizontal relativa de los cordones.

Para crear la geometría de un cordón se sigue el procedimiento que se detalla a continuación. El punto de partida es una lista de cordones ya depositados, cuya geometría ya ha sido previamente definida. Inicialmente, si no hay cordones depositados, la lista contiene un cordón especial, que funciona como sustrato y cuyas coordenadas límite y f_{top} corresponden a la forma del sustrato real, como por ejemplo una placa plana.

Para insertar un nuevo cordón en la lista, es decir, el proceso virtual correspondiente al depósito de un nuevo cordón en el proceso experimental, se especifica la coordenada x de los puntos inicial P_0 y final P_1 del cordón. A continuación, con estos datos, el algoritmo busca sobre que cordones se debe depositar el nuevo cordón. Para ello, el algoritmo selecciona aquellos cordones que tienen zonas libres en su parte superior, y cuyo rango en x está contenido entre P_0 y P_1 . Una vez encontrados, se añade a estos cordones el nuevo cordón vecino superior. Llegado este momento, se define para el nuevo cordón la función f_{bot} como una función a trozos, en la cual cada subfunción corresponde a la f_{top} de uno de los cordones inferiores. Además, se obtiene las coordenadas y de P_0 y P_1 al evaluar las funciones f_{top} de los vecinos inferiores extremos.

Finalmente, para que la geometría del nuevo cordón quede totalmente descrita es necesario definir su f_{top} , es decir, la curva correspondiente a su contorno superior. Para definir esta curva se pueden usar diferentes criterios. En este trabajo se utilizó un criterio de conservación de la masa. De esta forma, se suministra la masa o tasa de deposición deseada y en base a ello se calcula la curva superior para que el área de la sección del cordón posea el valor adecuado. Sin embargo, se podría escoger cualquier otro criterio, como por ejemplo, la altura máxima del cordón.

En este trabajo, por simplicidad, las curvas usadas fueron polinomios de grado dos de la forma $y = f(x) = ax^2 + bx + c$, es decir parábolas, ya que se amoldan correctamente a las formas de cordón experimentales. Los coeficientes a , b , c del polinomio son resueltos bajo las condiciones de que P_0 y P_1 deben de pertenecer a la curva y la condición adicional dependiente del criterio escogido.

Siguiendo el procedimiento detallado en esta sección, se pueden generar un número arbitrario de cordones y capas de forma automática. En la figura 4.3 se muestra un ejemplo en el que se han depositado un conjunto de siete capas con cinco cordones por capa.

4.2.2. Mallado

Una vez que la geometría de los cordones en dos dimensiones ha sido generada, el siguiente paso consiste en producir la malla en la que se llevan a cabo las simulaciones.



Figura 4.3: Geometría de un bloque de cordones

El procedimiento para obtener la malla de la pieza final consiste en los siguientes pasos:

1. Una malla 2D de los cordones es generada a partir de la geometría de las secciones.
2. La malla 2d es extruida/girada a lo largo de una curva y dividida en rodajas para obtener la malla 3d de los cordones.
3. Se genera una malla 3D para el sustrato/placa.
4. Se unen las malla del cordón y la del sustrato para obtener una malla final.
5. Se asignan a cada celda de la malla etiquetas necesarias para la simulación: índice de cordón, número de rodaja, material, etc..

Teniendo en cuenta puramente el mallado, este conjunto de acciones se pueden agrupar en dos bloques claramente diferenciados. Por un lado, la generación de una malla en dos dimensiones. Por otro lado, la transformación de esta malla 2D en una malla en tres dimensiones, además de la adición de los elementos necesarios para crear una base para la misma.

Posteriormente se realiza la asignación de atributos, el cual es un procedimiento parcialmente independiente del mallado y se puede discutir a parte.

En las subsecciones siguientes se describen de forma detallada los métodos aplicados para obtener la malla de la pieza.

4.2.2.1. Malla cordones 2D

La malla en dos dimensiones se genera de forma automática usando el algoritmo desarrollado por Miranda y Martha [219]. Para generar la malla de un cordón se han de suministrar los vértices del contorno pertenecientes a las curva superior e inferior. Dados los vértices del contorno, el algoritmo trata de dividir el interior del cordón en zonas mapeables. En este contexto una zona mapeable es una región rodeada por cuatro aristas en la que cada par de aristas opuestas posee el mismo número de vértices. Esta condición permite generar los vértices de malla del interior de la zona por medio del método de interpolación transfinita. De forma resumida, el funcionamiento de este método es el siguiente. Si un par de aristas opuestas del contorno están parametrizadas por las curvas $\mathbf{r}_1(\xi), \mathbf{r}_3(\xi)$, y el otro par de aristas está descrito por $\mathbf{r}_2(\eta), \mathbf{r}_4(\eta)$, entonces la posición de un punto $\mathbf{P}(\xi, \eta)$ en el interior del dominio se calcula como:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\xi, \eta) = & (1 - \eta)\mathbf{r}_1(\xi) + \eta\mathbf{r}_3(\xi) + (1 - \xi)\mathbf{r}_2(\eta) \\ & + \xi\mathbf{r}_4(\eta) - (1 - \xi)(1 - \eta)\mathbf{P}_{1,2} - \xi\eta\mathbf{P}_{3,4} \\ & - \xi(1 - \eta)\mathbf{P}_{1,4} - (1 - \xi)\eta\mathbf{P}_{3,2} \end{aligned} \quad (4.23)$$

donde $P_{i,j}$ representa el punto de intersección entre las curvas r_i y r_j . Los puntos del interior de la región se generan dando los valores a ξ y η correspondientes a los puntos del contorno suministrados. Para información más detallada a cerca del procedimiento para obtener la ecuación 4.23, se puede consultar Farrashkhalvat y Miles [220]. Este proceso genera una malla para cada subregión del cordón. Dichas submallas poseen vértices comunes a lo largo de las aristas de las subregiones, con lo que las submallas pueden ser unidas fácilmente para obtener la malla final del cordón.

Adicionalmente, a la malla final se le puede aplicar un suavizado laplaciano. Aunque el suavizado es opcional, tiende a generar mallas con unos cambios de dirección entre aristas vecinas menos pronunciados, lo que suele ser beneficioso a la hora de llevar a cabo las simulaciones. En la figura 4.4 se ilustra el resultado del proceso explicado en los párrafos anteriores con el suavizado activado.

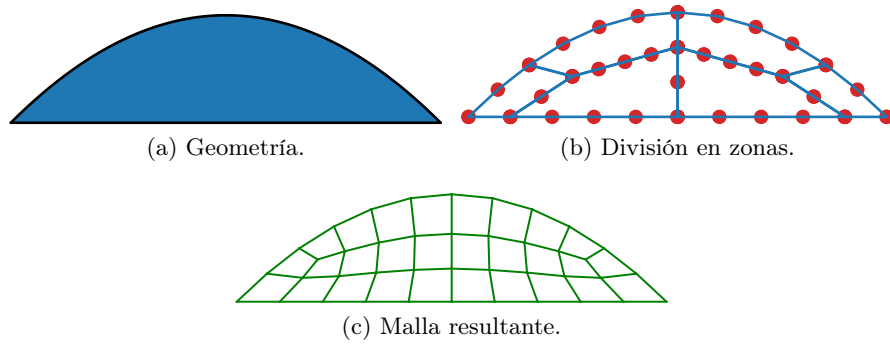


Figura 4.4: Generación de la malla de un cordón simple.

En lugar de tener que suministrar los vértices del contorno del cordón para generar las mallas, es más cómodo suministrar una longitud de arista de elemento deseada, y que el algoritmo se ocupe de calcular los vértices correctos en base a esa información. De esta forma, es sencillo obtener un grado de refinado de malla deseado con tan solo cambiar un parámetro. En la figura 4.5 se muestra el mismo cordón que en la figura 4.4, pero habiendo especificado una longitud de elemento menor.

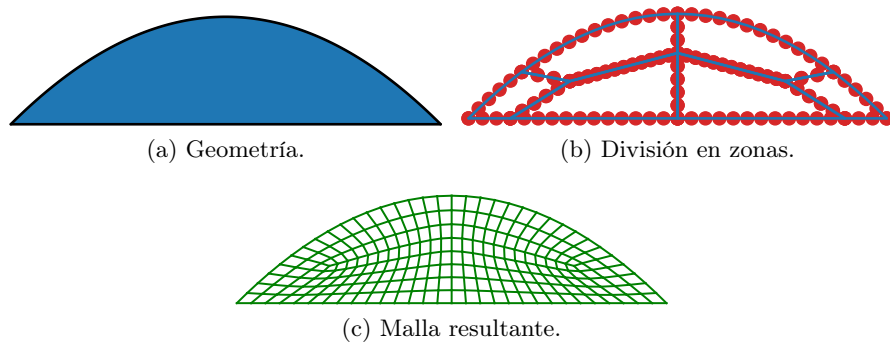


Figura 4.5: Generación de la malla de un cordón simple. Malla fina.

El proceso para generar el mallado de un conjunto de varios cordones es similar al de un cordón simple. La única diferencia estriba en que una vez suministrado una longitud de elemento deseado, el algoritmo ajusta y corrige esta longitud de tal forma que las curvas compartidas entre cordones posean vértices comunes. Si este no fuera

el caso, las mallas individuales de los cordones no se podrían unir. En la figura 4.6 se muestra el resultado de mallar un bloque de siete capas con cinco cordones por capa.

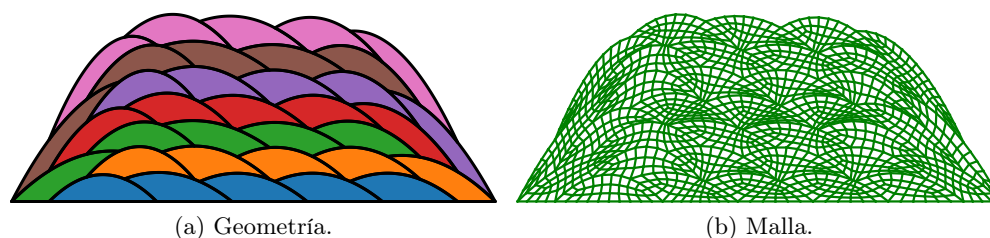


Figura 4.6: Generación de la malla de un conjunto de cordones.

4.2.2.2. Malla 3D

La malla en tres dimensiones usada en las simulaciones está conformada por los cordones y el sustrato sobre el que son depositados. La malla 3D de los cordones se genera por extrusión de la malla 2D de los cordones a lo largo de una curva. Para ello se suministra bien el número de rodajas deseado o bien la longitud de los elementos a lo largo de la curva. Dada esta información, las caras de los elementos de la malla 2D original son desplazados la longitud elemental previamente calculada. Uniendo las caras originales con las nuevas, se crea una rodaja de elementos tridimensionales, de forma hexaédrica si las caras originales son cuadriláteros. Este paso se repite tantas veces como sea necesario para crear nuevas rodajas hasta que se alcanza el final de la curva. En la figura 4.7 se muestran los cordones correspondientes a la figura 4.6 extruidos a lo largo de una línea recta paralela al eje z.

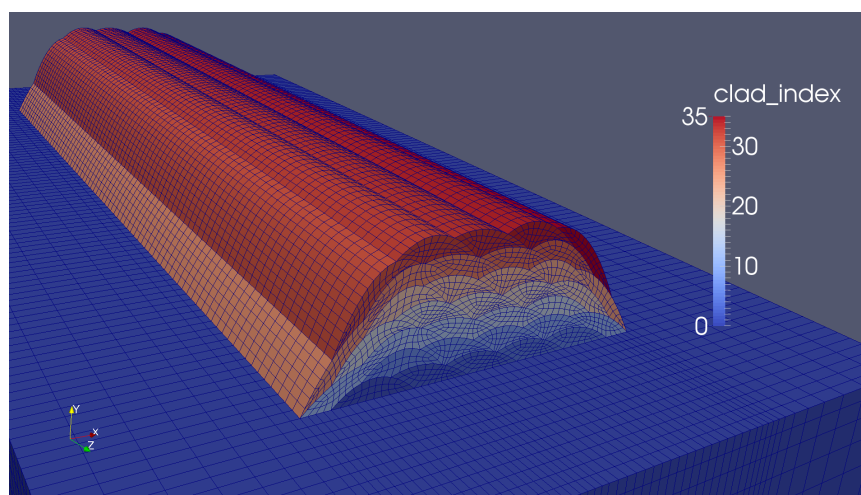


Figura 4.7: Malla 3D de capa de cordones.

En la figura 4.7 la capa de cordones está depositada sobre una placa plana. La placa plana es el sustrato utilizado más comúnmente en las simulaciones, ya que las pruebas experimentales se suelen realizar sobre este tipo de sustrato. Para generar la malla de una placa plana se especifica el número de elementos o de forma alternativa la longitud de elemento que se desea en cada dirección espacial x, y, z. El programa ajusta

esos parámetros en la medida que sea necesario para que en la superficie superior de la placa, los vértices generados sean comunes con los de la superficie inferior del bloque de cordones.

En la figura 4.8 se muestra la revolución de un conjunto de dos cordones alrededor del eje y. En este caso la generación de la malla de la placa plana ya no es tan sencilla, pues una malla rectangular no produciría vértices coincidentes con los de los cordones. Para efectuar el mallado de la placa primero se genera una malla de dos dimensiones correspondiente a la superficie horizontal superior de la placa. Para ello se utiliza el mismo algoritmo de mallado de áreas usado para la generación de los cordones en dos dimensiones. La superficie se subdivide en zonas de tal forma que los contornos de dichas zonas coincidan con la forma de los cordones. Así, los vértices generados son coincidentes con la malla del cordón.

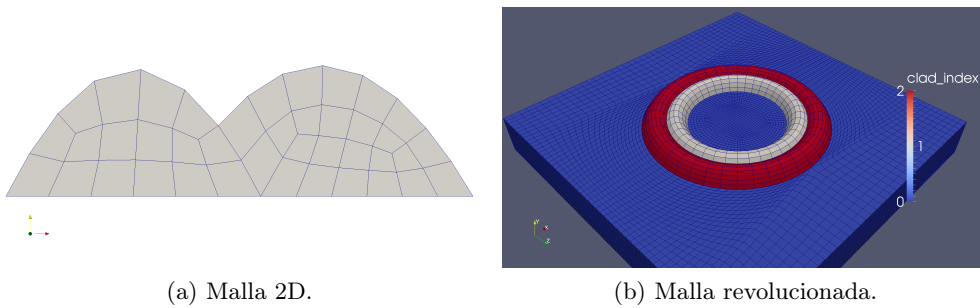


Figura 4.8: Malla 3d de capa de cordones. Revolucion

Todos los cordones presentados anteriormente fueron modelados sin tener en cuenta la forma curva que los cordones reales poseen en los extremos. Aunque esto representa una simplificación, en una simulación de grandes bloques de cordones no se prevee que esta característica geométrica tenga grandes efectos en los resultados de la simulación y en cambio simplifica en gran medida la generación de la geometría y la malla. Para paliar un poco esta simplificación se permite inclinar las rodajas de cordones un cierto ángulo, lo cual aproxima mejor la geometría del recubrimiento real.

Para el caso de cordones simples se implementó un algoritmo que deforma la malla para obtener una geometría más próxima a la real. Como se muestra en la figura 4.9, los dos extremos del cordón se modelan con forma curva en lugar de recta como se había hecho anteriormente. El comienzo del cordón corresponde a la zona de color azulado y el final del cordón a la zona de color rojizo. Las curvas que dividen al cordón en rodajas a lo largo de la dirección longitudinal del cordón (eje z) poseen una pendiente próxima al frente de material en el proceso real.

4.2.2.3. Definición de valores elementales

En esta etapa se definen diversos atributos elementales que son usados posteriormente durante la simulación. Los atributos más importantes son los siguientes:

- clad index: cordón al que pertenece el elemento.
- block index: rodaja a la que pertenece el elemento.
- material id: material del que está compuesto el elemento.

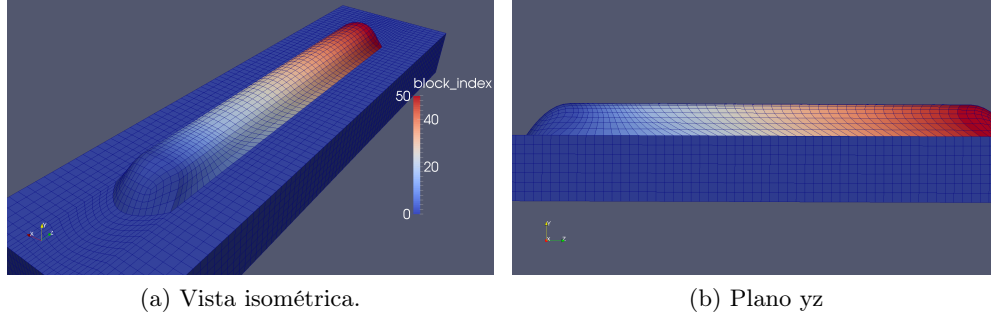


Figura 4.9: Cordón con extremos modelados.

Cada elemento de la malla tiene asociado el índice del cordón al que pertenece. Si el elemento pertenece al substrato, el valor de este índice será cero. Como se discutió anteriormente, cada cordón está dividido en rodajas verticales a lo largo de la dirección longitudinal. El atributo block index se usa para indicar el orden de añadido de estas rodajas. Cada rodaja representa la unidad mínima e indivisible de material a añadir y por lo tanto todos los elementos con el mismo block index, es decir, contenidos en la misma rodaja, se activan simultáneamente. Sin embargo, múltiples rodajas pueden ser depositadas en un mismo paso de tiempo si las condiciones de la simulación así lo requieren.

El otro valor elemental, material id, asocia al elemento un valor entero correspondiente al material que se desea asignar. Se pueden definir múltiples materiales, cada uno con unas propiedades físicas determinadas.

4.2.3. Haz Láser

El haz láser es la principal carga térmica en los procesos de tratamiento por láser estudiados en este trabajo. La carga se modela como un flujo de calor superficial sobre la superficie de la pieza. Los valores a aplicar en cada punto de la superficie vienen dados por la intensidad del haz (W/m^2) en ese punto. La intensidad para un haz gaussiano y uno Top Hat es respectivamente:

$$\text{Gaussian: } I = \frac{2P}{\pi\omega^2} e^{-\frac{2r^2}{\omega^2}} \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad (4.24)$$

$$\text{Top Hat: } I = \frac{P}{\pi\omega^2} \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad (4.25)$$

donde P es la potencia y ω es el radio del haz. La divergencia del haz queda caracterizada especificando el radio ω como función de la distancia z desde el foco:

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(M^2 \frac{z}{z_R} \right)^2} \quad (4.26)$$

donde ω_0 es el radio en el foco, M^2 es el factor de calidad del haz ($M^2 = 1$ para el caso ideal) y $z_R = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$ es el rango de Rayleigh; siendo λ la longitud de onda del haz láser.

Los parámetros del haz láser se especifican en el fichero de entrada de la simulación. La potencia se puede especificar como una función arbitraria del tiempo, y la trayectoria del haz se define mediante ecuaciones paramétricas dependientes del tiempo para

su posición y orientación. Además se introducen parámetros fijos que caracterizan el tipo de láser: modo transversal (Gauss o Top Hat), longitud de onda λ , radio en el foco ω_0 y factor de calidad del haz M^2 .

Para aplicar la carga térmica correspondiente al haz láser sobre el modelo es necesario conocer las caras de los elementos sobre los que incide el haz láser en cada instante de tiempo. En el caso de que la geometría fuese sencilla, calcular el conjunto de caras manualmente no resultaría complicado, pero si la geometría es más compleja la determinación de las caras no es trivial y requeriría que el usuario realizase el cálculo manualmente para cada simulación, lo cuál es un proceso laborioso y propenso a errores. Por esta razón, se optó por desarrollar un módulo dentro del software que calcula las cargas de forma automática. Para ello se implementó un algoritmo de raytracing, cuyo funcionamiento se describe a continuación de forma simplificada.

Ya que el haz láser actúa solamente en la superficie del modelo, se extrae del mismo la malla correspondiente a la superficie exterior. Para determinar las caras afectadas por el flujo térmico, se generan rayos contenidos en un cilindro con radio ligeramente superior al del haz láser y paralelos a la orientación de ese haz en el instante de tiempo correspondiente. Los rayos son lanzados desde la cara del cilindro cuyo centro coincide con la posición de origen del láser. Estos rayos intersecan con las caras de modelo afectadas por el haz, las cuáles son marcadas para la posterior aplicación de las cargas.

Para acelerar el cómputo de las caras impactadas por los rayos, se subdivide el espacio ocupado por la malla superficial en cajas delimitadores. La subdivisión del espacio en cajas se realiza de forma jerárquica de tal forma que cada caja se divide en varias cajas de menor tamaño, hasta que las cajas más pequeñas contengan un mínimo número de elementos de la malla. Esta estructura espacial acelera en gran medida las búsquedas de intersecciones entre los rayos y los elementos, ya que la búsqueda se realiza de forma transversal en el árbol de cajas en lugar de sobre todos los elementos. De esta forma, el cómputo de las caras sobre las que incide el láser no tiene apenas repercusión en el tiempo de cómputo total de la simulación.

En la figura 4.10 se puede observar la subdivisión espacial de la malla y las caras impactadas por el láser. Como se ve en la figura, el radio utilizado en el raycasting es bastante mayor que el radio del haz láser, lo que asegura que se capturan todas las caras relevantes para la carga. A la hora de realizar la carga, las caras con una carga de irradiancia relevante serán solo un subconjunto del conjunto total de caras determinadas mediante raycasting.

Una vez obtenido el conjunto de elementos afectados por el láser, se calcula la potencia asociada a cada una de las caras de dichos elementos. La potencia aplicada sobre cada cara es función de su distancia radial y longitudinal al haz láser y se calcula utilizando las ecuaciones 4.24 o 4.25 para un haz gaussiano o un haz top hat respectivamente, y la ecuación 4.26.

4.2.4. Propiedades del material

En una simulación térmica, las propiedades relevantes del material son las que aparecen en la ecuación 4.1, es decir, densidad másica ρ , conductividad térmica k , entalpía h o calor específico c y absorptividad.

Estas propiedades son dependientes de la temperatura, por lo que para obtener resultados precisos en las simulaciones es necesario considerarlas como funciones de la temperatura en lugar de tomar valores constantes. Sin embargo, hay que recalcar que

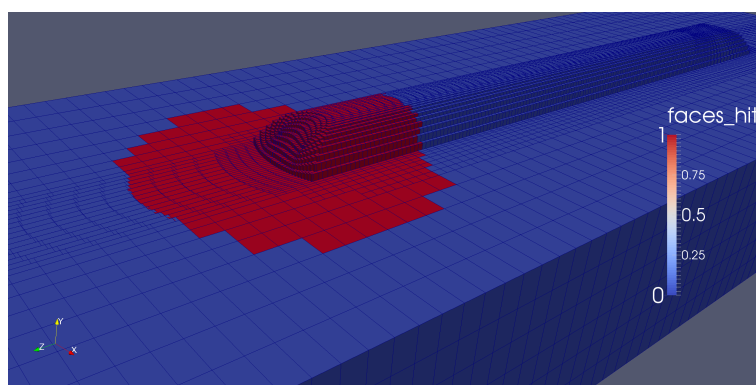


Figura 4.10: Caras marcadas mediante raycasting, susceptibles de ser irradiadas (en rojo).

incrementar mucho la no linealidad y los saltos en las propiedades del material puede ralentizar la convergencia de la simulación. Esto es especialmente cierto durante los cambios de fase del material, en los que se suelen producir saltos bruscos en algunas de las propiedades. En estos casos, la práctica habitual es aumentar ligeramente el rango de temperaturas en el que se produce el cambio de fase, lo que tiende a aliviar en gran medida los problemas de convergencia.

Se desarrolló una formulación utilizando la entalpía y otra utilizando el calor específico. Sin embargo, finalmente se usó la formulación entálpica para todas las simulaciones pues suele ser más estable y además permite incluir implícitamente el calor latente de las transformaciones de estado de forma sencilla.

En una simulación se pueden definir múltiples materiales. Para cada material se define un identificador, nombre y un conjunto de propiedades físicas que lo representan. La asignación de materiales sobre el modelo se realizó a nivel elemental, es decir, a cada elemento de la malla se le asocia un material con su conjunto de propiedades correspondientes. Esto permite distribuir los materiales libremente sobre la malla como se desee, característica especialmente importante si se realizan aportes con un material distinto al del sustrato.

4.2.5. Modelado del proceso de deposición

En el proceso de deposición de metal mediante láser (DED láser, LMD), se deposita material sobre un sustrato para formar una capa de recubrimiento o construir una pieza en tres dimensiones. Esta adición de material ha de ser incluida en el modelo.

Como se explicó anteriormente, se considera que geométricamente el material añadido adquiere forma de cordón. Cada cordón se divide en rodajas, es decir, conjuntos de elementos que se han de depositar simultáneamente. Cada rodaja puede poseer dos estados, activada y desactivada. Una rodaja desactivada es aquella que aún no ha sido depositada. En la práctica esto se traduce en que la contribución de los grados de libertad de los elementos de la rodaja al sistema de ecuaciones del campo de temperaturas es nulo. En el momento en el que la rodaja se deposita, sus elementos y grados de libertad son activados. Todos los elementos pertenecientes a una rodaja tienen asociado un valor entero llamado block index que identifica a la rodaja y que controla su orden de activación. Las rodajas se activan secuencialmente de menor a mayor block index.

En el proceso físico real, el material se deposita conforme a una determinada tasa de deposición, parámetro determinado por el caudal de polvo en la boquilla y con una cierta velocidad, igual a la velocidad de desplazamiento del cabezal láser. Estos parámetros físicos son los que gobiernan el proceso de activación de rodajas. Aunque sería posible realizar la activación de los elementos de forma manual, este es un proceso laborioso para el usuario y debería rehacerse cada vez que se modifiquen los parámetros de la simulación. Por lo tanto, se implementaron dos métodos de control en los que el software controla el proceso de activación de manera automática y el usuario solo ha de suministrar una serie de parámetros del proceso como entrada.

En el primer método de control, los tiempos de activación de las rodajas son controlados mediante el valor de la tasa de deposición másica suministrado. En cada paso de tiempo la masa a activar es igual a la tasa de deposición másica multiplicada por el paso de tiempo. Por lo tanto las rodajas se activan secuencialmente, de tal forma que la masa total de las rodajas añadidas en cada paso de tiempo coincida con la dada por la tasa de deposición.

El algoritmo, partiendo de un determinado instante de tiempo, toma la siguiente rodaja a depositar, esto es, la rodaja con block index siguiente a la última rodaja depositada y calcula su volumen. El volumen de la rodaja se calcula simplemente sumando el volumen de todos sus elementos. Ya que la densidad de los elementos es conocido, se obtiene la masa total de la rodaja multiplicando su volumen por la densidad. Si la masa calculada es igual o mayor que la masa dada por la tasa de deposición requerida, la rodaja es activada y el proceso de deposición queda resuelto para el paso de tiempo actual. Si la masa calculada es menor que la prescrita, se añaden las siguientes rodajas hasta que la suma de la masa de todas ellas supere la masa prescrita. Una vez finalizado este proceso, en el caso en el que la masa activada sea mayor que la prescrita, la diferencia entre ellas es sustraída en el siguiente paso de tiempo para evitar que el error se acumule durante la simulación.

En el segundo método de control, los tiempos de deposición de las rodajas son controlados suministrando un valor de velocidad lineal y el instante inicial de comienzo de la deposición. Esta velocidad corresponde a la velocidad tangencial definida sobre la curva de extrusión del cordón. Multiplicando esta velocidad por el tiempo transcurrido desde el instante inicial hasta el actual, se calcula la longitud de la curva que ha de ser depositado hasta el presente paso de tiempo. Las rodajas activadas serán aquellas pertenecientes a ese tramo de curva. Usando este método, la velocidad de deposición se iguala con la velocidad del láser, y de esa forma la actuación del haz y la creación de rodajas del cordón queda sincronizada.

4.2.5.1. Predicción de la geometría de los cordones

La geometría de la sección de los cordones depende de los parámetros del proceso. Por una parte, si se aumenta la tasa de deposición el material añadido será mayor y por lo tanto los cordones deberían de ser más grande suponiendo que la energía suministrada por el haz láser es suficiente para fundir el material entrante. Por otro lado, si se modifica la potencia del haz láser o su velocidad de desplazamiento, la densidad de potencia suministrada sobre el sustrato cambiará y esto hará menor o mayor la zona fundida, lo cual hará más estrecho o más ancho el cordón. Ya que los efectos de todos estos factores están interrelacionados, resulta muy difícil predecir a priori la geometría que adquirirá el cordón dados unos parámetros determinados.

Una forma de obtener la geometría de los cordones es extrapolarla a partir de pruebas experimentales. Primeramente se realizan pruebas experimentales en las que se depositan cordones con los parámetros que se desean simular. A continuación se corta la probeta fabricada en la dirección transversal a los cordones y se realizan macrografías del corte para extraer la forma de la sección de los cordones. El inconveniente de este método es que se trata de un proceso laborioso y que es necesario repetir cada vez que se cambian los parámetros del procesado. Sin embargo, este es el método que otorga los resultados más precisos, ya que la geometría simulada coincide con la real.

Un método alternativo empleado en este trabajo consiste en tratar de estimar la forma de los cordones utilizando los resultados de la simulación, sin necesidad de realizar ninguna prueba experimental. Otros autores han usado enfoques similares para estimar la forma de los cordones en el proceso de láser cladding [221, 222].

La hipótesis de partida usada para predecir la geometría de los cordones consiste en que el ancho del cordón corresponde a la zona de intersección entre el flujo de polvo y superficie fundida. Así, el contorno superior del cordón se calcula siguiendo un criterio de balance de masa. De esta forma, el área definida por la sección del cordón debe de corresponder con la masa depositada en forma de polvo de acuerdo a la tasa de deposición del flujo de polvo. Es necesario conocer a priori el valor de la eficiencia del aporte de polvo, ya que para la formación del cordón solo se debe de tener en cuenta el polvo que se encuentra en estado fundido cuando alcanza el sustrato. El polvo en estado sólido rebota en el sustrato y se considera material perdido a efectos del proceso. Una vez se han calculado el ancho y el área de la sección se procede a ajustar una curva que modela el contorno del cordón. En este trabajo se usaron curvas parabólicas para realizar la aproximación, ya que se ajustan correctamente a las formas obtenidas experimentalmente.

Para efectuar esta estimación es necesario conocer las dimensiones de la zona fundida durante el proceso y esto no es un dato conocido a priori, si no que ha de ser obtenido de los resultados de la simulación. Por lo tanto, para llevar a cabo la predicción de los cordones, previamente a la simulación principal, se ejecutan una serie de simulaciones preliminares cuyo objetivo es calcular las zonas fundidas y generar la geometría de los cordones.

Cada una de las simulaciones preliminares consiste en los siguientes pasos:

- Construcción de la malla con el nuevo cordón a partir de la zona fundida anterior.
- Se establecen todos los cordones ya depositados como sustrato.
- Se fija la trayectoria del láser de acuerdo a la trayectoria del siguiente cordón.
- Se ejecuta la simulación hasta que las dimensiones de la zona fundida alcanzan el estado estacionario.

En la figura 4.11 se muestra un esquema de los pasos seguidos para predecir la geometría de los cordones. A continuación se describen en detalle estos pasos.

Suponemos que se quiere depositar un conjunto de n cordones. El primer paso es obtener la forma del primer cordón. Para ello es necesario conocer cual es la zona fundida durante la formación de este cordón. Para realizar la estimación se simula la malla del sustrato sin el cordón, con el láser siguiendo la misma trayectoria que seguiría en el caso en el que sí se depositara el cordón. Esta simulación se ejecuta hasta el momento en el que las dimensiones de la zona fundida alcanzan el estado

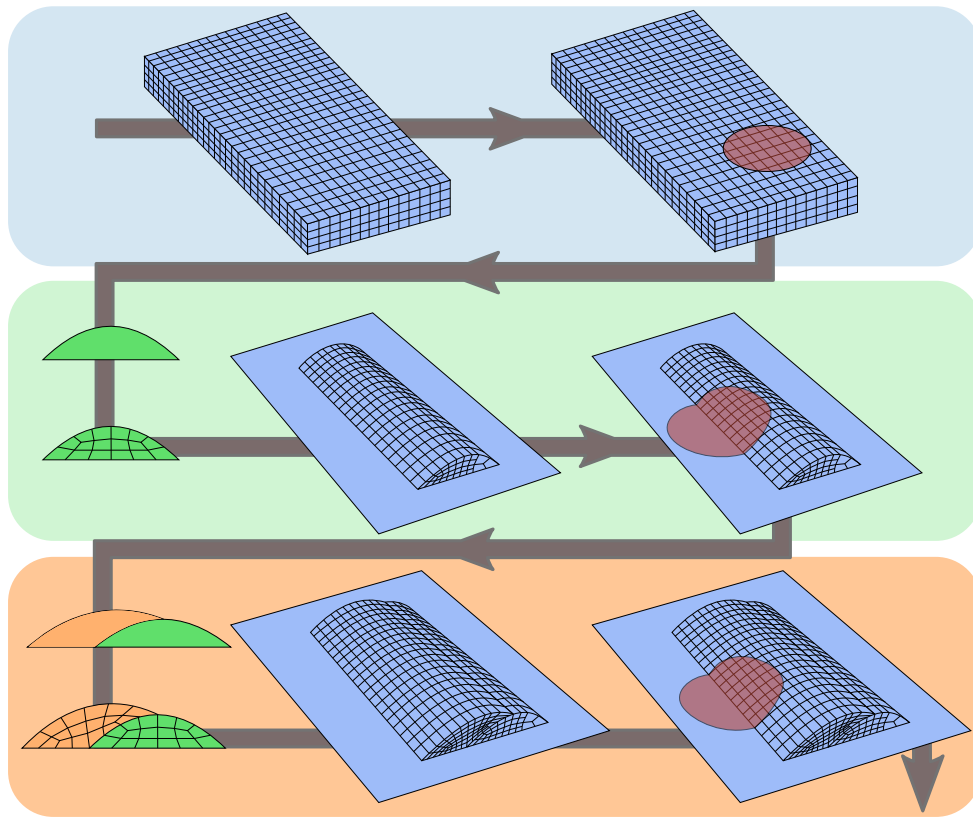


Figura 4.11: Esquema predicción geometría de cordones.

estacionario. Llegado este momento, se captura el ancho de la zona fundida, y usando la tasa de deposición másica para calcular el área que debe de tener la sección del cordón, se aproxima la forma del cordón usando una parábola. A continuación, para estimar la forma del segundo cordón, se repite este proceso pero ahora usando la malla del sustrato más el primer cordón que ya ha sido depositado. Esto se repite hasta que todos los cordones hayan sido construidos. El proceso esquematizado en la figura 4.11 se ilustra con capturas de las simulaciones en la figura 4.12, para la predicción de cuatro cordones. En cada una de las imágenes, la línea azul alrededor de la zona de máxima temperatura representa la isolínea de temperaturas para la temperatura de fusión de la pieza. Es decir, la zona contenida dentro de la línea azul corresponde a la zona del sustrato y cordón que se encuentran en estado fundido.

En la figura 4.13 se muestra la geometría final con los cuatro cordones que sería utilizada en la simulación principal del proceso.

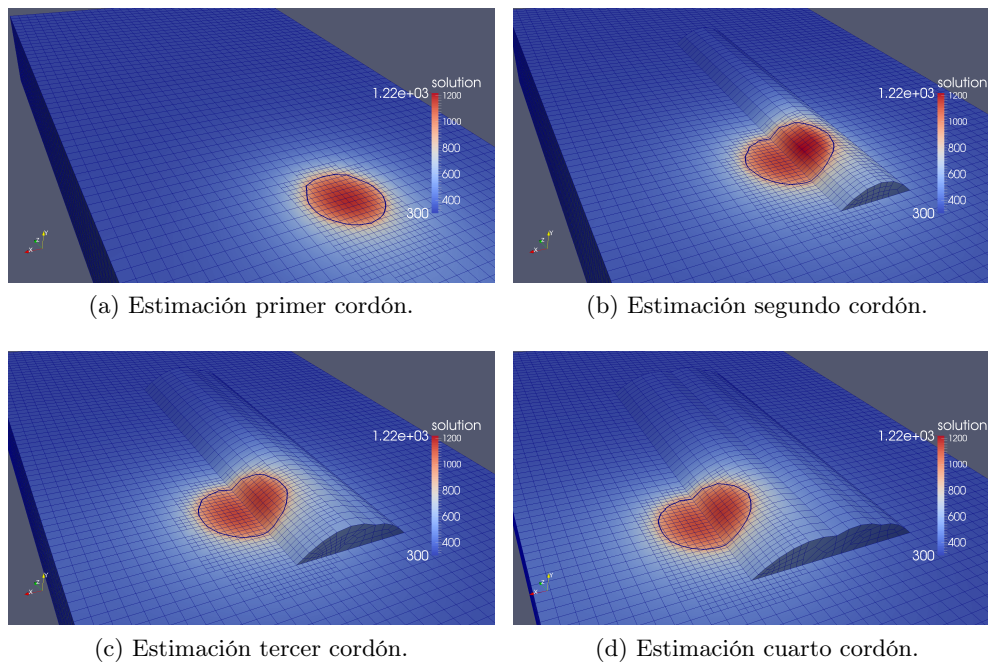


Figura 4.12: Predicción de la geometría de los cordones.

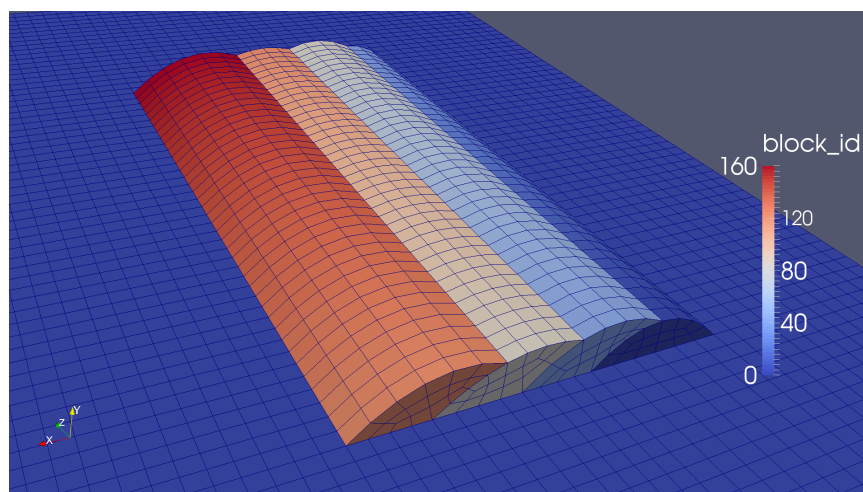


Figura 4.13: Geometría final de los cordones usada en la simulación.

4.3. Modelo metalúrgico

Se ha implementado un modelo cinético sencillo para modelar la evolución de los porcentajes de fases en aleaciones de Titanio durante los procesos de tratamiento con láser. Se consideran tres fases: α , β y martensita. Aunque en las aleaciones de TiNb puede aparecer distintas fases martensíticas (α' , α'') no se ha considerado esta división a efectos del modelo. Las transformaciones consideradas se pueden dividir en los dos tipos siguientes:

- Transformaciones difusivas : $\beta \rightarrow \alpha$, $\alpha' \rightarrow \alpha$
- Transformaciones no difusivas: $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \alpha'$

Las transformaciones difusivas corresponden a procesos de nucleación y crecimiento y por lo tanto dependen del tiempo. Bajo este grupo se engloba la transformación β a α que se produce durante el enfriamiento cuando la temperatura disminuye por debajo de la temperatura de transformación β y la descomposición de α' en α que se produce durante el calentamiento de fase martensítica formada previamente. La transformación no difusiva más relevante considerada en este trabajo es la transformación de fase beta en martensítica. Esta transformación se produce por deformación mecánica de la fase padre. La transformación martensítica se lleva a cabo durante el enfriamiento cuando la velocidad de enfriamiento es suficientemente rápida, y es instantánea, su grado de finalización depende solamente de la temperatura alcanzada. La transformación de α a β también se considera instantánea por simplicidad.

El modelo metalúrgico se aplicó acoplándolo al modelo térmico desarrollado. Una vez que el campo de temperaturas de una pieza durante el procesado láser es resuelto, se conoce la evolución de la temperaturas de todos los puntos del material. Tomando como información de entrada el historial térmico de cada punto, es decir, la curva de temperaturas frente al tiempo, se calculan las transformaciones ocurridas en cada paso de tiempo desde el inicio del procesado hasta su final. Así, se obtiene la fracción volumétrica de las distintas fases para cada instante de tiempo.

En el Ti cuando el material se calienta por encima de la temperatura de transición beta, la fase alfa se desestabiliza y se forma fase beta según el diagrama de equilibrio de la aleación. En función de la aleación considerada, esta transformación puede ser isoterma o se puede producir en un rango de temperaturas correspondiente a una región bifásica en la que conviven ambas fases. Hay que resaltar además, que si el material alcanza el estado fundido, caso común en los procesos láser estudiados en este trabajo, el contenido en fases es completamente beta. Durante el enfriamiento por debajo de la temperatura de transformación beta, dicha fase se empieza a descomponer lentamente en fase alfa. Sin embargo, si la temperatura del material disminuye por debajo de la temperatura de inicio de transformación martensítica (M_s), y la velocidad de enfriamiento es suficientemente alta, se formará martensita a partir de la fase beta inicial. Si el material se calienta posteriormente o se mantiene a una temperatura alta, la martensita se puede revenir, descomponiéndose en fase alfa o fase alfa y beta.

4.3.1. Transformaciones de fase difusivas

Este tipo de transformaciones se modelan mediante la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami (JMA):

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (4.27)$$

donde f es la fracción volumétrica de la nueva fase, t es el tiempo, k es un coeficiente dependiente de la temperatura, composición de la fase padre y tamaño de grano; y n es un coeficiente dependiente del tipo de transformación de fases y crecimiento de grano.

Debido a la ausencia de parámetros cinéticos para el TiNb en la literatura se tomaron los parámetros correspondientes a la aleación Ti6Al4V. Los parámetros para la descomposición de β en α se obtuvieron de Sha y Malinov [177] y se incluyen en la tabla 4.1. Los parámetros para la descomposición de α' en α se extrajeron de Mur et al. [223] y se incluyen también en la tabla 4.1.

$\beta \rightarrow \alpha$			$\alpha' \rightarrow \alpha$		
T(K)	k	n	T(K)	k	n
1023	0.028	1.4	673	0.0192	0.667
1123	0.022	1.38	773	0.0147	1.106
1173	0.046	1.21	873	0.0246	1.252
1223	0.017	1.41	973	0.0307	1.326

Tabla 4.1: Parámetros cinéticos k , n para las transformaciones $\beta \rightarrow \alpha$ y $\alpha' \rightarrow \alpha$.

4.3.2. Transformaciones de fase no difusivas

Se asume que la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ sucede de forma instantánea de acuerdo al diagrama de equilibrio de la aleación..

La transformación martensítica $\beta \rightarrow \alpha'$ se simula mediante la ecuación de Koistinen-Marburguer:

$$f_{\alpha'} = 1 - \exp(-c(M_s - T)) \quad (4.28)$$

donde $f_{\alpha'}$ es la fracción volumétrica de fase martensítica, M_s es la temperatura de inicio de la transformación martensítica, T es la temperatura y c es una constante cuyo valor es $c = 0,003$ para las aleaciones de Titanio [224]. En las aleaciones de TiNb la temperatura de inicio de la transformación martensítica depende del contenido en Nb de la aleación. Esta temperatura disminuye conforme aumenta en contenido en Nb y para un porcentaje en peso superior al 40 % su valor esta por debajo de temperatura ambiente, por lo que la transformación no se produce bajo condiciones de procesamiento habituales. Los valores de la temperatura de inicio de transformación martensítica se obtuvieron de Moffat y Larbalestier [123] y se incluyen en la tabla 4.2.

wt. % Nb	Ms(K)
0	1142.68
10.86	970.64
21.34	760.61
30.81	534.08
40.67	255.95

Tabla 4.2: Temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s en función del contenido en Nb para el TiNb.

4.4. Modelo de oxidación

El modelo de oxidación desarrollado se emplea para simular el proceso de oxidación a alta temperatura causado por la acción de un haz láser sobre un metal. El modelo de oxidación se acopla al modelo térmico desarrollado, de tal forma que durante las simulaciones térmicas se calcula secuencialmente el campo térmico y la capa de óxido en cada paso de tiempo.

4.4.1. Cálculo del espesor del óxido

El modelo de oxidación empleado considera que el crecimiento de óxido sigue una ley parabólica [203] según la siguiente ecuación:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y} \quad (4.29)$$

donde y representa el grosor de la capa de óxido y k es la constante de velocidad de la ley parabólica. La constante cinética k obedece una ecuación de tipo Arrhenius y posee la forma:

$$k = k_0 * e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.30)$$

donde k_0 es la constante de oxidación, $Q(J)$ es la energía de activación de la reacción de oxidación, $R(J/(K \text{ mol}))$ es la constante universal de los gases y $T(K)$ es la temperatura absoluta. Las constantes de la reacción de oxidación k_0 y Q se puede calcular experimentalmente usando análisis gravimétrico. En este trabajo las constantes de oxidación fueron calculadas para el titanio a partir de las curvas gravimétricas obtenidas por Takayama [205].

Se sustituye 4.30 en 4.29 y se resuelve la ecuación para la profundidad del óxido:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y} = \frac{k_0 * e^{-\frac{Q}{RT(t)}}}{y} \quad (4.31)$$

$$\int_{y_0}^{y_1} y \, dy = \int_{t_0}^{t_1} k_0 e^{-\frac{Q}{RT(t)}} \, dt \quad (4.32)$$

$$\Delta y^2 = 2k_0 \int_{t_0}^{t_1} e^{-\frac{Q}{RT(t)}} \, dt \quad (4.33)$$

Para simplificar la integral del lado derecho de la ecuación anterior, se asume que la curva de temperatura posee un comportamiento lineal dentro del paso de tiempo. Esta hipótesis es plausible si el paso de tiempo escogido es pequeño. Usando esta simplificación y reordenando la ecuación, se tiene:

$$\Delta y^2 = 2k_0 \int_{t_0}^{t_1} e^{\frac{-Q}{R(T_0 + \frac{t-t_0}{t_1-t_0}(T_1-T_0))}} \, dt = 2k_0 \int_{t_0}^{t_1} e^{\frac{-Q}{at+b}} \, dt \quad (4.34)$$

donde $a = R(T_1 - T_0)/(t_1 - t_0)$ y $b = R(T_0 - \frac{t_0(T_1-T_0)}{t_1-t_0})$. Finalmente, la solución a la ecuación es:

$$\Delta y^2 = 2k_0 \frac{Q E_i(-\frac{Q}{b+at}) + (at+b)e^{\frac{-Q}{at+b}}}{a} \Big|_{t_0}^{t_1} \quad (4.35)$$

donde E_i es la integral exponencial definida como $E_i(x) = -\int_{-x}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} \, dt$. Una vez conocida la temperatura, la ecuación 4.35 es evaluada en todos los nodos de la superficie

del modelo FEM para obtener el crecimiento de óxido en esas posiciones en el actual paso de tiempo. Se necesita una malla fina para resolver el óxido, por lo tanto en las simulaciones se utiliza la técnica de refinamiento de malla adaptativo. Como se muestra en la figura 4.14, esta técnica se usa para refinar los elementos solo en la área de oxidación, lo cuál ayuda a reducir la carga computacional.

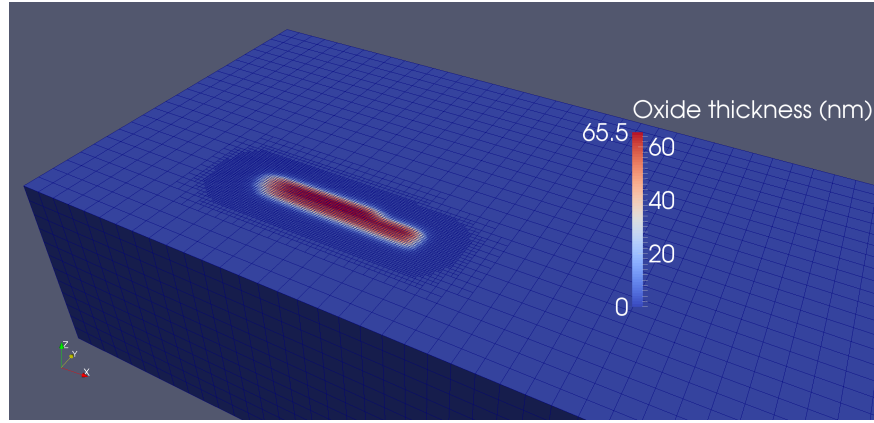


Figura 4.14: Refinado de malla adaptativo en la zona de oxidación.

Para los cálculos de la capa de oxidación se toma como hipótesis que la capa está compuestas enteramente por TiO_2 .

4.4.2. Cálculo del color del óxido

Los colores que se observan en la superficie del titanio oxidado están causados por un fenómeno de interferencia de luz producido en las interfaces metal-óxido-aire.

Por lo tanto, el color del óxido resultante dependerá del grosor de la capa de óxido y del índice de refracción de los medios involucrados (aire, óxido y titanio) [225].

En la figura 4.15 se representa esquemáticamente esta situación. Un rayo de luz incide sobre una capa delgada de material transparente, como por ejemplo una capa de óxido, que se encuentra en contacto con otro medio, en este caso un metal. Cuando la onda alcanza la superficie de separación aire-óxido, parte de la onda es reflejada de vuelta al medio original y parte es refractada hacia el interior de la capa de óxido.

A continuación, la onda transmitida a través del óxido llega a la interfaz óxido-metal, donde de nuevo parte de la onda es transmitida y otra parte es reflejada. La onda reflejada vuelve a entrar en contacto con la interfaz aire-óxido, en la cual la onda transmitida volverá al aire y la reflejada seguirá un nuevo ciclo de transmisiones y reflexiones. Las ondas que retornan al medio original, el aire, habrán sufrido un desfase en virtud de la diferencia en los caminos que han recorrido. Así, para cada ciclo, la diferencia en desfase producida será de:

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda_0} n' h \cos \theta' \quad (4.36)$$

donde δ es la diferencia de fases, n' es el índice de refracción de la capa delgada, en este caso óxido ($n_{ox} = n'$), h es el espesor de la capa de óxido, θ' es el ángulo que siguen los haces en la capa según la ley de Snell y λ_0 es la longitud de onda de la luz incidente en el aire.

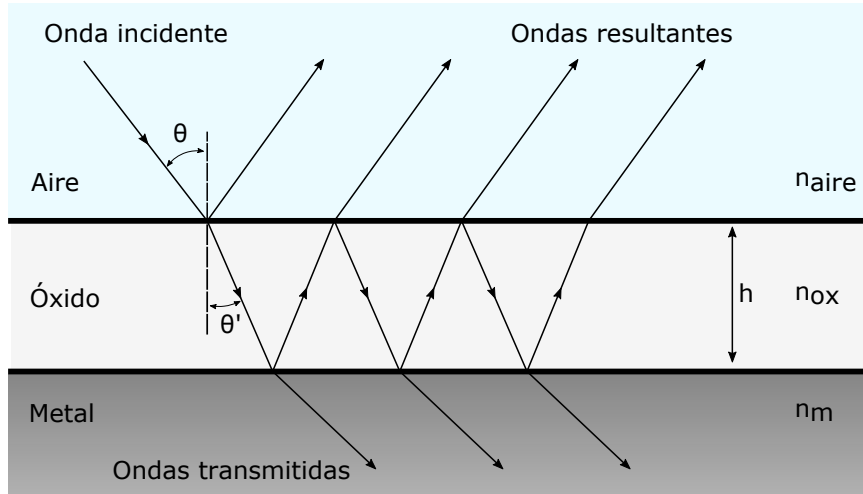


Figura 4.15: Interferencia de un haz de luz en una capa delgada.

Según la ecuación 4.36, el grado de interferencia depende de la longitud de onda de la luz, por lo que ondas incidentes de diferente longitud de onda (color), sufrirán distinto grado de interferencia al interactuar con la capa. Así, si la luz incidente es luz blanca con una determinada curva espectral de intensidad, las intensidades de la curva de la luz reflejada serán las resultantes de la interferencia de cada una de las longitudes de onda de la curva de entrada con la capa de óxido.

Si el iluminante y el ángulo de incidencia de la luz se mantienen constantes, cada espesor de la capa de óxido tendrá asociado un color determinado, que será el que se observa sobre la superficie del metal.

En general, para calcular la propagación de un haz de luz a través de un conjunto estratificado de capas se utiliza el método de la matriz de transferencia. Con este método se calcula la relación entre la amplitud de las ondas reflejadas y transmitidas en el medio respecto a la de la onda incidente, teniendo en cuenta las propiedades ópticas y geométricas de las capas. El método se describe en detalle en Byrnes [226]. Las derivaciones y ecuaciones siguientes se resumen a partir de dicho artículo.

Consideramos un conjunto de N capas, de las cuales la primera (0), y la última ($N - 1$) son semi-infinitas. Se lanza una onda de amplitud unidad en la capa 0 y en dirección hacia la capa 1. Esta onda generará una serie de ondas transmitidas, cuya amplitud en cada capa n será v_n . A partir de la onda inicial, se generarán también en sentido contrario ondas reflejadas con amplitud w_n . La onda transmitida saliente del sistema tendrá amplitud $t = v_{N-1}$. La onda reflejada resultante que retorna al medio original (capa 0) tendrá amplitud $r = w_0$. El objetivo será, conociendo las propiedades ópticas de las capas y sus espesores, calcular r y t .

En la interfaz entre las capas n y $n + 1$, se pueden relacionar las amplitudes de las ondas entrantes y salientes mediante la ecuación:

$$\begin{pmatrix} v_n \\ w_n \end{pmatrix} = M_n \begin{pmatrix} v_{n+1} \\ w_{n+1} \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

para $n = 1, \dots, N - 2$, donde:

$$M_n \equiv \begin{pmatrix} e^{-i\delta_n} & 0 \\ 0 & e^{i\delta_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & r_{n,n+1} \\ r_{n,n+1} & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{t_{n,n+1}} \quad (4.38)$$

es la matriz de transferencia para cada interfaz. La cantidad δ_n esta relacionada con la ecuación 4.36 de tal forma que $\delta_n = \delta/2$. Las variables $r_{n,n+1}$ y $t_{n,n+1}$ corresponden a los coeficientes de reflexión y transmisión en la interfaz. Estos coeficientes se calculan mediante las ecuaciones de Fresnel. Para polarización lineal tipo s : r_s , t_s y para polarización lineal tipo p : r_p , t_p , sus valores vienen dados por:

$$\begin{aligned} r_s &= \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}, & r_p &= \frac{n_1 \cos \theta_2 - n_2 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \\ t_s &= \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}, & t_p &= \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1} \end{aligned} \quad (4.39)$$

Utilizando las matrices de transferencia entre capas es posible relacionar las amplitudes de las ondas entrantes y salientes del sistema:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = \tilde{M} \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.40)$$

donde \tilde{M} es la matriz de transferencia del sistema:

$$\tilde{M} = \frac{1}{t_{0,1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{0,1} \\ r_{0,1} & 1 \end{pmatrix} M_1 M_2 \cdots M_{N-1} \quad (4.41)$$

Finalmente se pueden obtener los valores r y t buscados como:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{M}_{00} & \tilde{M}_{01} \\ \tilde{M}_{10} & \tilde{M}_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.42)$$

$$t = 1/\tilde{M}_{00}, \quad r = \tilde{M}_{10}/\tilde{M}_{00} \quad (4.43)$$

Si la luz entrante en el sistema consiste en una onda monocromática, como la de un láser, para obtener las ondas transmitidas y reflejadas del sistema, simplemente se aplicarían las ecuaciones anteriores utilizando la longitud de onda de dicha luz. En cambio, la luz blanca es una amalgama de ondas electromagnéticas con diferentes longitudes de onda. La luz blanca se puede caracterizar mediante una curva espectral que especifica la amplitud de la onda (intensidad) para cada una de las longitudes de onda que componen la luz. Para obtener el espectro resultante en este caso, habrá que aplicar las ecuaciones anteriores para obtener la amplitud resultante en cada longitud de onda por separado. Las curvas de luz reflejada y transmitida se forman multiplicando las intensidades de la curva original por los valores r o t calculados para cada longitud de onda.

Como ejemplo, en la figura 4.16 se muestra la curva de intensidades de un iluminante D65 y la luz reflejada que se obtendría al incidir la luz sobre una capa de TiO_2 de espesor $h=40$ nm sobre un substrato de Ti . El iluminante D65 es un iluminante estándar definido por la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE) en la norma ISO 11664-2:2007/ CIE S 014-2/E:2006 [227], y que se usa para aproximar la luz natural de mediodía en Europa Occidental. Además, se muestra el color obtenido a partir de ese espectro, azul en este caso.

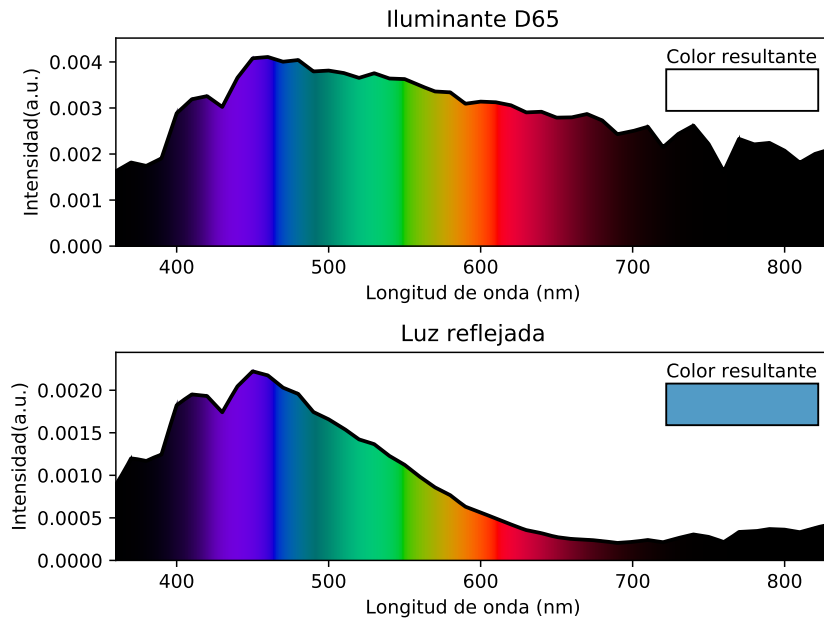


Figura 4.16: Espectros de las ondas incidentes y resultantes para una capa de TiO_2 de $h=40$ nm.

Para obtener el color asociado a cada espesor de óxido, se realiza este proceso para los distintos espesores. En la figura 4.17 se muestran los colores obtenidos usando el iluminante D65, para un ángulo de incidencia con la superficie de 60° , sobre una capa delgada de TiO_2 situada sobre un substrato de Titanio.

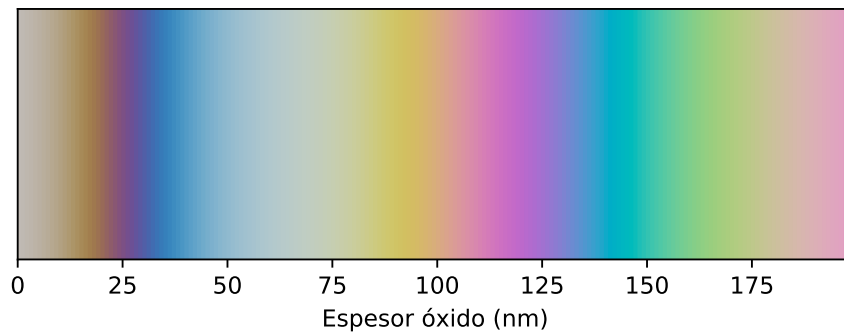


Figura 4.17: Color de TiO_2/Ti en función del espesor de la capa de óxido. Iluminante D65. Ángulo de incidencia: 60°

Capítulo 5

Resultados

5.1. Deposición de Ti

Al igual que en otro tipo de materiales, el polvo de las aleaciones de titanio habitualmente utilizado en la deposición láser es de forma esférica, lo que en principio facilita el proceso. Sin embargo, como se ha comentado en la sección de Antecedentes, existen evidencias de la que los polvos con forma irregular también pueden funcionar con éxito. La materia prima de Ti en polvo se puede obtener mediante diferentes rutas metalúrgicas [228]. En el caso particular del Titanio comercial puro (CP Ti), hay disponible polvo compuesto por partículas irregulares, obtenido a partir de material base en forma de esponja después del proceso Kroll de producción de Titanio metálico. Aunque más barato que sus homólogos atomizados, el uso de este tipo de polvo en fabricación asistida por láser rara vez ha sido reportado. Arias-González et al. [229] estudió las características microestructurales de CP Ti depositado mediante DED basado en láser usando polvos irregulares. Su estudio reveló la factibilidad de su uso pero no reportó las propiedades mecánicas del material obtenido ni sus características en cuanto a la resistencia a la corrosión. Por lo tanto no existe todavía un estudio comparativo entre el uso de los tipos de polvo de CP Ti en términos de las características del procesado láser y de las propiedades del material resultante. En este trabajo, el objetivo es proporcionar evidencia experimental adicional al respecto. Se empleó polvo de Ti procedente de esponja para depositar capas de Titanio puro sobre una placa de CP Ti mediante láser cladding. También se usó polvo atomizado por gas en condiciones de procesamiento idénticas con fines comparativos.

Es sabido que las propiedades del Titanio comercialmente puro dependen en gran medida del contenido de elementos intersticiales (O, H, N, C). Por ello es clasificado según su contenido en estos elementos. Por esta razón y antes del procesado láser, ambos polvos fueron examinados en términos de su composición y tamaño de grano. El material depositado resultante fue evaluado en términos de microestructura, dureza y resistencia a la corrosión. El objetivo del trabajo fue por lo tanto doble: primero, examinar el rendimiento de los polvos irregulares en deposición mediante láser de capas de CP Ti y segundo, proporcionar evidencia adicional sobre el impacto de la composición elemental específica del polvo sobre las propiedades de la pieza fabricada.

En el caso de obtener unos resultados satisfactorios mediante los recubrimientos con polvo procedente de esponja esto podría llevar a un abaratamiento del material utilizado en las técnicas de recubrimiento y de fabricación aditiva asistidas por láser. Esta reducción de costes podría por lo tanto aumentar la competitividad de esta

tecnología.

5.1.1. Caracterización del polvo

El primer polvo utilizado fue atomizado por gas (Ti GA), suministrado por el proveedor TLS Technik GmbH y con certificado de Grado 2, con una pureza mínima del 99.5 %. El segundo fue polvo obtenido a partir de esponja de Ti (Ti esponja) y suministrado por HC Stark (Amperit 155), también con una pureza superior al 99.5 %. En la figura 5.1 se muestran imágenes de microscopía electrónica de las partículas de ambos tipos de polvo. El polvo Ti GA presenta morfología esférica, mientras que el Ti esponja está compuesto por partículas con forma de bloque. Las distribuciones nominales del tamaño de partícula fueron de $-100 + 45 \mu\text{m}$ para el Ti GA y de $-63 \mu\text{m}$ para Ti esponja.

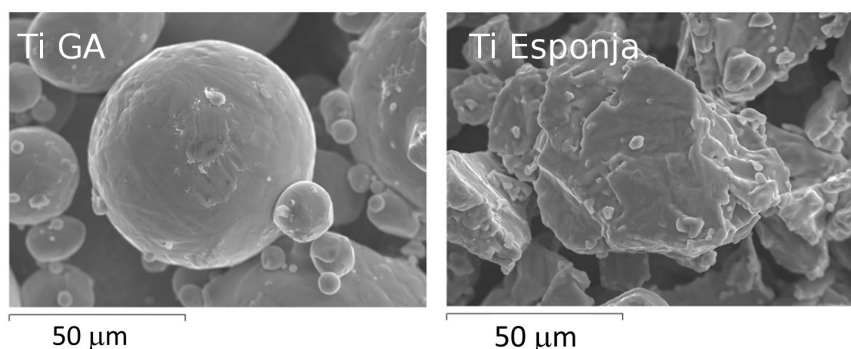


Figura 5.1: Imágenes SEM de polvo de Ti GA y Ti Esponja.

Se realizó el análisis de la composición de las fases existentes en el polvo mediante difracción de rayos X. En la figura 5.2 se muestran los difractogramas XRD resultantes. Según los resultados, la composición de ambos polvos consiste en una fase alfa hexagonal compacta. La fase alfa es la estructura esperable en el titanio puro sin aleantes.

Al comienzo de los experimentos con el Ti esponja, se observó compactación del polvo en el interior del alimentador. Para asegurar la fluidez y obtener tasas de deposición correctas se lavó y se tamizó el polvo para eliminar las partículas más pequeñas ($<38 \mu\text{m}$, malla de 400). A continuación, el polvo se calentó en el horno a 60° durante 24 h para eliminar la humedad.

Se realizó un análisis de partículas antes y después de la manipulación para comprobar el cambio en la distribución del tamaño de partículas. En la figura 5.3 se muestran las distribuciones de tamaño de partículas para el Ti GA y el Ti esponja. En las gráficas se representa el porcentaje volumétrico contra el diámetro de la partícula. Las curvas continuas corresponden a porcentajes volumétricos incrementales y las curvas discontinuas a los valores acumulados.

El Ti GA presenta una distribución de tamaños con un intervalo estrecho, centrado alrededor de un tamaño de $75 \mu\text{m}$. En cambio, la distribución de tamaño del Ti esponja se extiende en un intervalo más ancho. Aproximadamente la mitad del polvo se encuentra por debajo de las $50 \mu\text{m}$ de diámetro y una pequeña fracción se encuentra por encima de $100 \mu\text{m}$. Después del lavado y el cribado del polvo, se redujo la cantidad de partículas más finas y la distribución se desplazó hacia tamaños de partícula

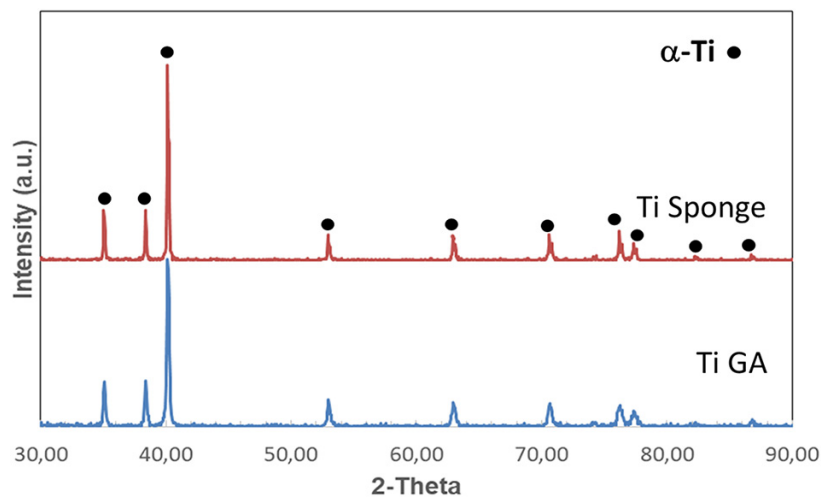


Figura 5.2: Difractogramas XRD de los polvos de Ti. Los picos corresponden a la fase α hcp del titanio.

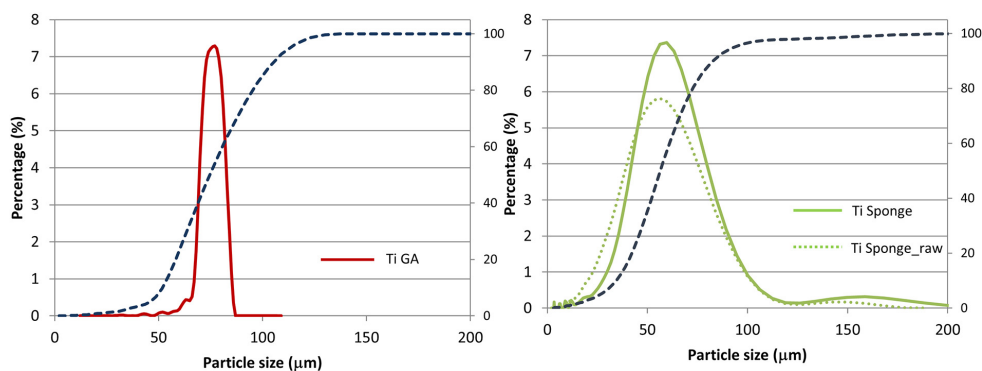


Figura 5.3: Distribuciones de tamaño de partículas de los polvos de Ti. Para el Ti esponja se muestra antes (Ti Sponge-raw) y después de lavado y cribado (Ti Sponge).

mayores. No se observaron efectos adversos en el flujo de polvo debido a la presencia de partículas de tamaños mayores a 100 μm de Ti esponja. Por lo tanto, el polvo no se sometió a un cribado posterior para tratar de eliminar esas partículas. Los rangos típicos de tamaño de partícula en láser cladding se encuentran entre 40 μm y 160 μm , por lo que es lógico que la boquilla se comporte adecuadamente con este polvo.

En las tablas 5.1 y 5.2 se muestran los resultados de composición elemental del polvo de Titanio. En cuanto al Ti esponja, no se aprecia diferencia en el contenido de oxígeno e hidrógeno respecto a los valores originales a pesar de haber sometido al polvo al proceso de lavado y calentamiento en horno bajo condiciones atmosféricas. En cuanto al Ti GA, se aprecia que posee una pureza más elevada que el Ti esponja. Los valores de elementos residuales son menores en el polvo atomizado respecto al polvo de esponja para todos los elementos listados excepto para el caso del aluminio y el hierro. La presencia de cantidades mayores de aluminio y hierro en el polvo atomizado podría ser debido a la captación de hierro de los elementos atomizadores o a la contaminación con otras aleaciones procesadas (la aleación Ti6Al4V también es ofrecida por el fabricante).

Finalmente, la presencia de oxígeno e hidrógeno en el Ti GA es mucho menor que en el Ti esponja. El titanio puro comercial se gradúa de acuerdo a estándares en función del contenido en oxígeno. Los límites de oxígeno para los grados Gr 1, Gr 2, Gr3 y Gr 4 son respectivamente 0.15, 0.25, 0.35 y 0.40 wt. %. Por lo tanto, en vista de los resultados del análisis, el polvo de Ti GA es asimilable a Ti Gr 2 y el polvo de Ti esponja a Ti Gr3/4. En cualquier caso, ambos polvos cumplen con las especificaciones necesarias para ser usadas en la fabricación de recubrimientos para implantes quirúrgicos según ASTM F1580 [230].

Polvo\Elem.(wt %)	H	O	N
Ti GA	0.002	0.14	0.014
Ti Esp.	0.012	0.26	0.011
Ti Esp. Orig.	0.012	0.26	0.012

Tabla 5.1: Composición elemental del polvo de Ti medido por ICP-MS y LECO OHN: Impurezas. Composición de Ti esponja medida antes y después de lavado y cribado.

Polvo\El.(ppm)	Al	Fe	Cr	Mg	Mn	Si
Ti GA	102 \pm 2	807 \pm 16	<5	<2.0	41 \pm 1	<500
Ti Esp.	42 \pm 1	269 \pm 13	34 \pm 1	3.0 \pm 0.1	75 \pm 3	<500
Ti Esp. Orig.	43 \pm 2	246 \pm 7	35 \pm 1	4.9 \pm 0.2	75 \pm 4	<500

Tabla 5.2: Composición elemental del polvo de Ti medido por ICP-MS y LECO OHN: Elementos residuales. Composición de Ti esponja medida antes y después de lavado y cribado.

El alimentador de polvo se calibró de forma individual para cada tipo de polvo con el objetivo de determinar la señal de voltaje/velocidad del disco correspondiente a la tasa de deposición en mg/s, obteniéndose las curvas de calibración presentadas en la figura 5.4. En estas gráficas se representa la tasa de deposición respecto a la velocidad de rotación del disco. La correspondencia entre el voltaje de la tolva y la velocidad de rotación del disco es lineal y de 1 V por 100 rpm, de acuerdo a lo indicado por el fabricante.

El polvo Ti GA muestra un comportamiento lineal dentro de todo el rango testado. Sin embargo, usando el mismo disco, denotado como A, con un surco anular de ancho 5 mm, el polvo de esponja exhibió un comportamiento linear pobre. De hecho, se puede observar un patrón oscilante en la gráfica, lo que puede indicar dificultades en el esparcimiento del polvo dentro del canal. Para solucionar estos problema se sustituyó el disco A por un disco con un surco más ancho, de 11 mm y denotado como B. Ambos discos se muestran en la figura 5.5. Gracias al uso del disco B y al procedimiento de lavado y tamizado anteriormente comentado, se obtuvo un comportamiento lineal para la distribución del polvo de esponja (figura 5.4: disco B). El comportamiento lineal de las curvas finales de calibración confirma la buena fluidibilidad de ambos tipos de polvo. Hay que resaltar, que aunque la sección del disco B dobla la sección del disco A, la tasa de deposición del Ti esponja no incrementó de acuerdo a lo esperado. Esta discrepancia puede ser debida a la diferencia de la densidad aparente de los polvos (menor para el Ti esponja).

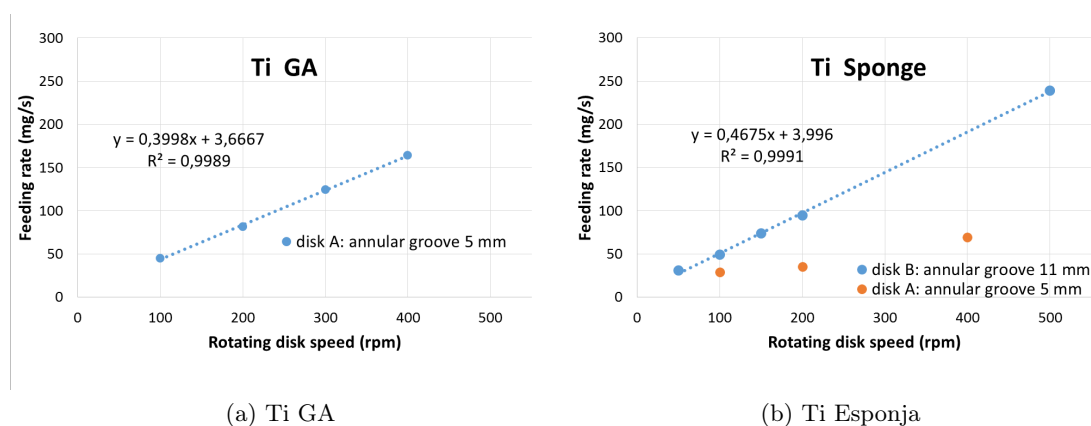


Figura 5.4: Curvas de calibración para el Ti atomizado por gas de TLS y Ti esponja. Discos A con canal de ancho 5 mm y B de 11 mm.

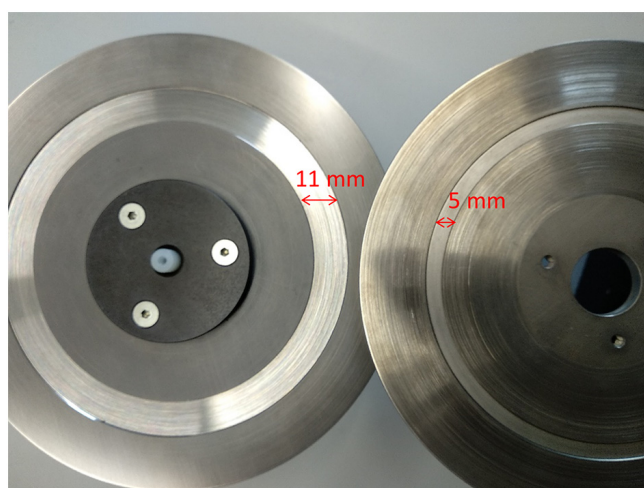


Figura 5.5: Discos de alimentación de polvo usados en los experimentos. Disco A: ancho surco 5 mm; Disco B: ancho de surco 11 mm.

5.1.2. Optimización del procesado láser

La deposición láser se realizó utilizando un láser continuo. El cabezal láser se situó a una altura sobre la pieza tal que el diámetro del haz en la superficie de la pieza fue de $d = 2$ mm. Se empleó Argón de forma coaxial (10 l/min) para prevenir la oxidación de la pieza. Además se usó Argón como gas de arrastre de polvo.

Para encontrar los parámetros de proceso más adecuados se fabricaron cordones individuales usando diferentes parámetros. La velocidad de escaneado del láser se fijó constante para todas las pruebas e igual a 20 mm/s. La potencia se fijó en 1400, 1600, 1800 y 2000 W. La tasa de deposición del polvo g se ajustó para obtener valores de masa depositada por unidad de longitud iguales a $f = 4, 6$ y 8 mg/mm, calculados como g/v (80, 120 y 160 mg/s a una velocidad de 20 mm/s). El conjunto de parámetros completo se recoge en la tabla 5.3.

En la figura 5.6 se muestran los cordones simples depositados. La imagen de la

Exp. n°	P (W)	v (mm/s)	g (mm/s)	f (mg/mm)
1	1400	20	80	4
2	1600	20	80	4
3	1800	20	80	4
4	2000	20	80	4
5	1400	20	120	6
6	1600	20	120	6
7	1800	20	120	6
8	2000	20	120	6
9	1400	20	160	8
10	1600	20	160	8
11	1800	20	160	8
12	2000	20	160	8

Tabla 5.3: Lista de parámetros usados en la optimización del procesado láser

izquierda corresponde a una fotografía panorámica de los cordones. En la imagen de la derecha se muestra la sección transversal de uno de los cordones. En esta imagen se puede distinguir claramente la interfaz entre el material de aporte y el sustrato. Todos los cordones depositados poseen dimensiones con alturas en el rango comprendido entre 100 y 300 μm (medido desde la línea horizontal blanca del sustrato) y anchos de aproximadamente 2 mm. Haciendo referencia a la figura 5.6, se puede definir la dilución como el porcentaje de material fundido que pertenece al sustrato y se calcula mediante la fórmula $D = A_d / (A_c + A_d)$, siendo A_c y A_d las áreas por encima y por debajo de la línea de sustrato indicada en la figura.

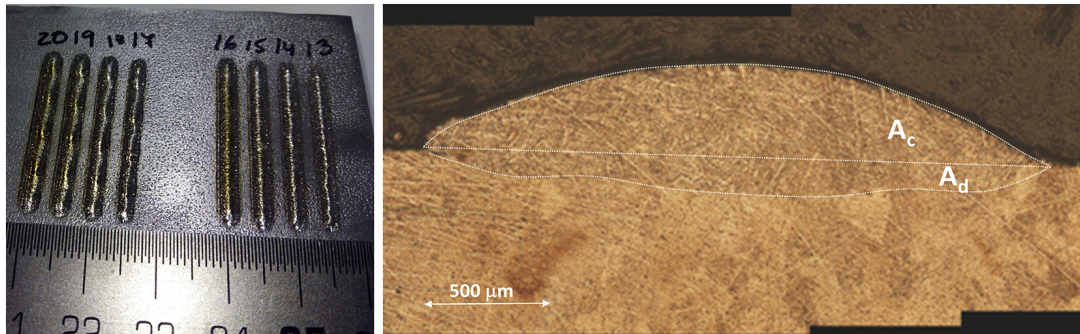


Figura 5.6: Izquierda: Cordones simples de Ti esponja; experimentos 1-8 de la Tabla 5.3. Derecha: Sección transversal de un cordón; Ti Ga exp. 6 (1600 W, 20 mm/s, 6 mg/mm). Se indica la dilución mediante líneas blancas.

La eficiencia ε se define como la fracción del polvo suministrado que se funde y pasa a formar parte del recubrimiento. La eficiencia es generalmente menor al 100 % ya que parte de las partículas de polvo, fundidas o no, impactan con la zona sólida del sustrato y salen despedidas en otras direcciones. La eficiencia se calcula como $\varepsilon = A_c \nu \rho / g$, donde ρ es la densidad del titanio puro, tomada como 4.51 g/cm³.

En la figura 5.7 se presentan los valores de D y ε contra la potencia láser utilizada para los polvos de Ti GA y Ti esponja. Cada curva de valores representa una de las

tasas de deposición probadas: 4 mg/mm, 6 mg/mm y 8 mg/mm. Se puede observar que la eficiencia se incrementa del 20 % al 40 % al incrementar la potencia láser, debido al incremento de energía disponible en el proceso de fusión. Los resultados de eficiencia son independientes de la cantidad de material depositado por unidad de longitud. Esto quiere decir que el proceso de deposición no está limitado por la energía láser, la cual es suficiente para todos los casos, si no más bien por la diferencia entre los diámetros del haz láser (2 mm) y el chorro de polvo (4 mm) en el foco. De hecho, se puede observar que la dilución sí cambia de forma significativa dependiendo de la tasa de deposición, disminuyendo de un 60 % a un 20 % para las tasas de 4 y 8 mg/mm. En este aspecto, debe de ser recordado que la fracción de energía láser empleada en el calentamiento y fusión (es decir, la fracción no reflejada por la superficie de las partículas y el sustrato) es compartida por el polvo y el sustrato. Es decir, cuanto mayor es la tasa de deposición, mayor energía será consumida para fundir el material. Por lo tanto, habrá menor energía disponible para fundir el sustrato, lo que genera diluciones menores. En términos generales, no se observan diferencias entre el Ti GA y el Ti esponja. Únicamente cabe resaltar que se obtuvieron mayores diluciones para el polvo de Ti esponja. Esto puede ser debido a que las partículas de Ti esponja poseen un mayor ratio superficie/volumen, gracias a un tamaño de partícula más pequeño y una mayor rugosidad superficial. Bajo esta condición la absorción láser aumenta y por lo tanto la energía neta disponible en el proceso también lo hace. Basándose en estos resultados, la ventana de parámetros óptimos para la deposición se ha situado en una tasa de deposición $f = 8 \text{ mg/mm}$ para ambos polvos y en potencias $P = 1400\text{-}1600 \text{ W}$ para el Ti esponja y $P = 1600\text{-}1800 \text{ W}$ para el Ti GA. Se empleó esta ventana de parámetros para generar los recubrimientos.

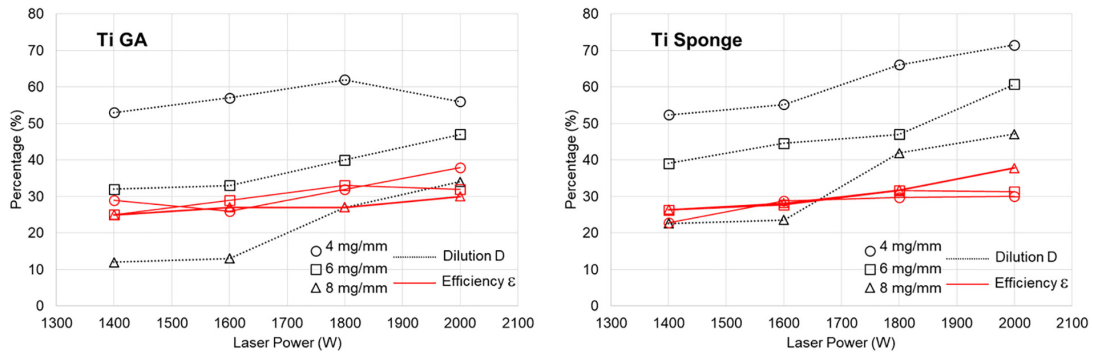


Figura 5.7: Eficiencia y dilución correspondientes a los cordones simples en función de potencia láser y tasa de deposición de polvo por mm

5.1.3. Caracterización de las capas depositadas

5.1.3.1. Microestructura

En la figura 5.8 se exponen las capas de Ti depositadas. En la figura 5.9 se muestra la sección transversal de una parte de la capa fabricada con Ti esponja y en la figura 5.10 la correspondiente al Ti GA. Las características de la capa resultan ser similares independientemente del tipo de polvo usado. Con el solape entre cordones utilizado, las capas poseen una altura de aproximadamente 400-500 μm . Se observa una dilución

baja pero a la vez una buena unión metalúrgica con el sustrato. Debido a la rápida solidificación que ocurre durante el proceso de láser cladding, la microestructura del recubrimiento difiere de la del sustrato de CP Ti. Esto es claramente visible en la figura 5.10, donde se puede comparar claramente la estructura de agujas finas de la capa de recubrimiento con la morfología de grano del sustrato. Estos granos α equiaxiales constituyen la microestructura típica del titanio alfa después de un recocido a 700 °C. Debido al temple producido durante el procesamiento láser, se puede observar una zona afectada térmicamente (ZAT), que marca la separación entre granos transformados y granos α elongados.



Figura 5.8: Capas de Ti Ga depositadas sobre sustrato de titanio.



Figura 5.9: Sección transversal de las capas de Ti esponja depositadas (1400W, 8 mg/mm).

En la figura 5.11 se puede observar una imagen a más aumentos de la microestructura de la probeta. Como se ha explicado en capítulos anteriores, el titanio posee dos fases con estructura cristalina diferente: una fase α hexagonal compacta, estable por debajo de los 890 °C, y una fase β cúbica centrada en el cuerpo, estable por encima de los 890 °C. Al tratar térmicamente las aleaciones de Ti desde la fase β , se pueden obtener distintas estructuras de fase dependiendo de las características del tratamien-

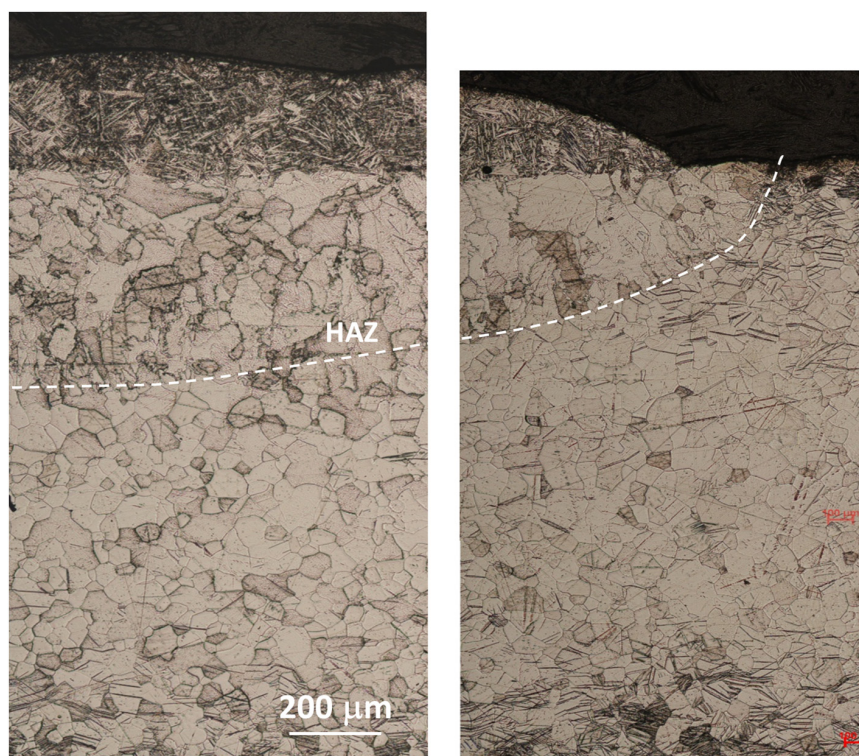


Figura 5.10: Sección transversal de las capas de Ti GA depositadas (1600W, 8 mg/mm). Se indica la zona afectada térmicamente en el sustrato mediante línea de puntos.

to. Si se realiza un recocido a alta temperatura, pero por debajo de la temperatura de transformación β , la estructura resultante consiste en una fase α completamente recrystalizada con grano equiaxial, como la que se puede observar en el sustrato de titanio. Si se enfría el material desde una temperatura superior a la de la transformación β , es posible obtener dos estructuras: una fase α'' martensítica hcp si la velocidad de enfriamiento es suficientemente alta o una fase acicular α en caso contrario. La velocidad de enfriamiento también influye en que la microestructura esté más o menos refinada. Tanto la martensita α'' como la fase α acicular presentan un patrón en forma de lámina o acicular similar. Además, ambas pueden aparecer en múltiples orientaciones, poseyendo una apariencia característica de la estructura Widmanstätten. Como se muestra en la figura 5.11, los dos patrones de fase se pueden distinguir tanto en las capas de Ti GA como en las de Ti esponja. Se pueden observar variaciones de tamaño en la estructura de diferentes zonas del material depositado, lo cual puede ser debido a variaciones locales en las velocidades de enfriamiento. Resulta difícil dilucidar basándose únicamente en los resultados de la inspección metalográfica y de XRD, que estructura de fase corresponde a martensita α'' y cual a β transformada en α . Sin embargo, dadas las altas velocidades de enfriamiento asociados con el proceso de láser cladding, se puede presumir que la presencia de fase martensítica es importante.

5.1.3.2. Microdureza

En la figura 5.12 se presentan los perfiles de dureza de los recubrimientos de Ti. Se realizaron medidas en la superficie de la capa, a lo largo de los escaneos solapados,

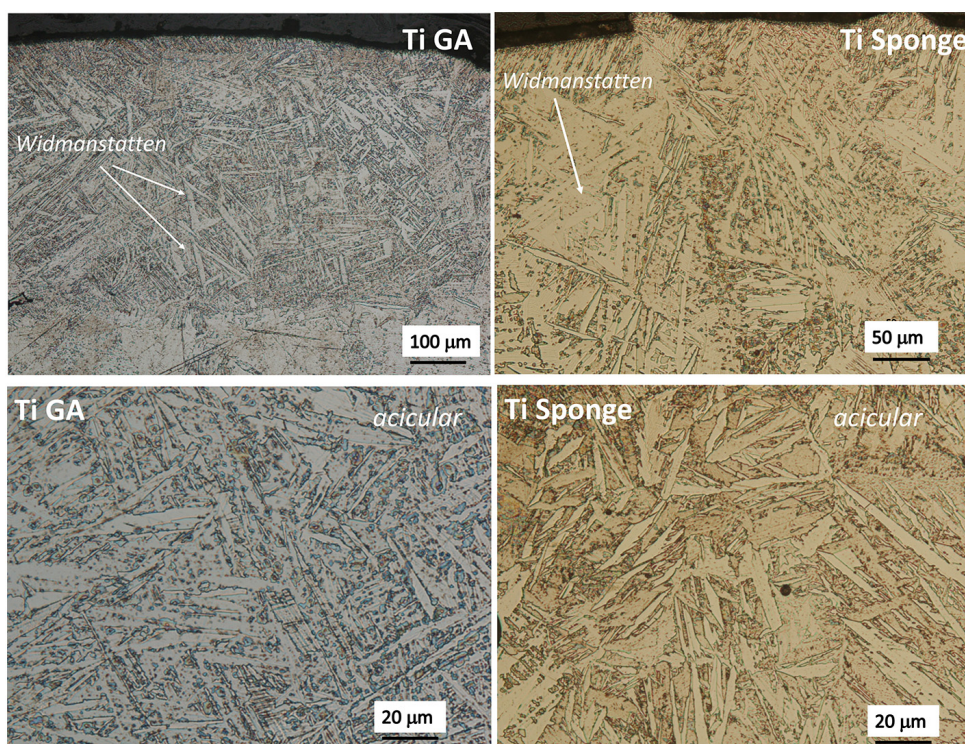


Figura 5.11: Micrografías de las capas de Ti. Arriba: Vista general de la microestructura de la capa. Se distinguen patrones Widmanstätten por su forma de triángulo. Abajo: Zoom de la microestructura. Se aprecia martensita α'' con morfología acicular. (Ti GA 1800 W, 8 mg/s; Ti Esponja 1400 W, 8 mg/s).

para detectar cualquier variación en la dureza debido a la acumulación de calor a lo largo del proceso de deposición. Además, se obtuvieron perfiles de profundidad para verificar el cambio en la dureza entre el material depositado y el sustrato. Todos los recubrimientos presentan una dureza bastante uniforme en su superficie y a lo largo del espesor total de las capas depositadas, con valores superiores a los del sustrato de CP Ti. Se midieron valores medios de 312 ± 14 HV para el Ti esponja, 255 ± 11 HV para el Ti GA y 165 ± 9 HV para el sustrato de CP Ti.

Existen dos razones principales para el incremento de la dureza de las capas de titanio. Por un lado se encuentra el efecto causado por el afinado de la microestructura y la presencia de fase martensítica, la cual incrementa la resistencia y la dureza del titanio. Por otro lado aparece el mecanismo de fortalecimiento del titanio α debido a la presencia de los solutos intersticiales C, N y O. Esto también explica el incremento en dureza de la capa de Ti esponja en base al mayor contenido en oxígeno del polvo precursor. Las diferencias de dureza entre el uso del polvo de Ti esponja y Ti GA vienen determinados por el material y no por los parámetros particulares de procesamiento usados en la muestra. Como prueba, se muestra la comparativa de los perfiles de las capas depositadas a diferentes potencias láser.

Estos resultados son comparables a los obtenidos por otros autores, considerando las diferencias en cuanto a los métodos de deposición mediante láser, parámetros y características del polvo empleados. Meacock y Vilar [46] obtuvieron una dureza media de 200 HV en muestras de CP Ti Gr2 producidas mediante deposición mediante láser.

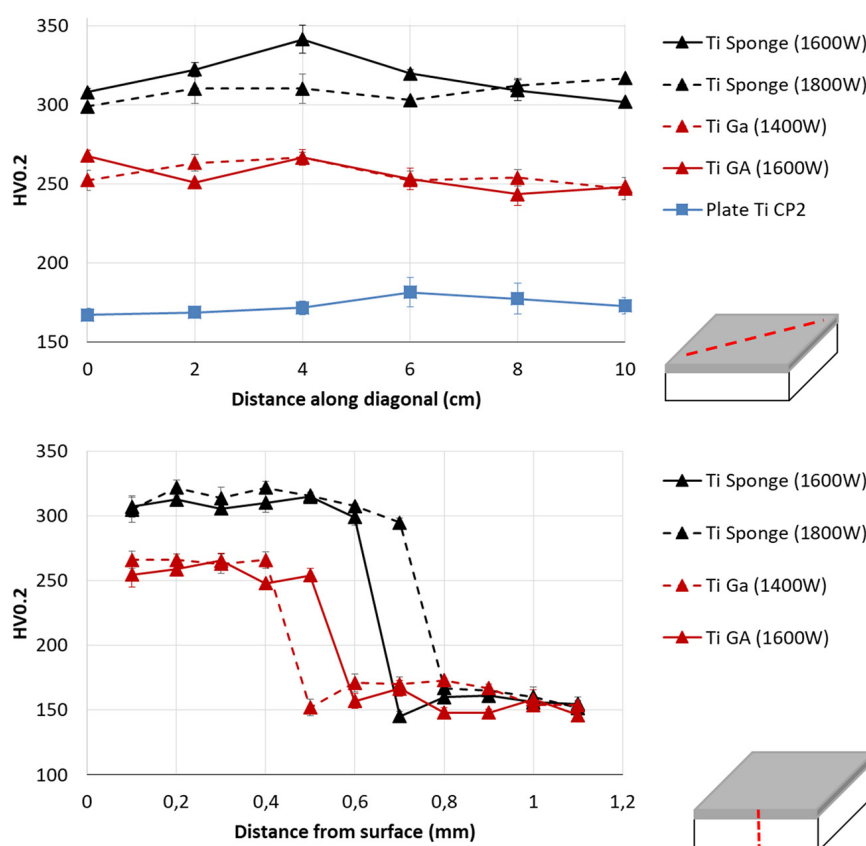


Figura 5.12: Perfiles de microdureza realizados según lo indicado por las líneas de puntos. Muestras de Ti esponja procesadas a 1600 W y 1800 W. Muestras de Ti Ga procesadas a 1400 W y 1600 W. Las barras de error representan la desviación típica de las tres medidas.

Su estudio se llevó a cabo a velocidades de escaneo reducidas (4-6 mm/s), lo que tiende a disminuir las velocidades de enfriamiento, disminuyendo por lo tanto el refinado de la microestructura y el grado de transformación martensítica. A velocidades más altas (15 mm/s), Attar et al. [47] obtuvieron también una dureza de 200 HV pero usando CP Ti Gr1, el cual posee un menor efecto de fortalecimiento debido al contenido de oxígeno. Mediante tecnologías de cama de polvo (SLS, SLM), se pueden alcanzar velocidades por encima de los 100 mm/s. Attar et al. obtuvieron valores de dureza en el rango de 250 y 300 HV para muestras de CP Ti Gr2 producidas mediante SLM [231, 232]. Valores similares fueron obtenidos por Gu et al. [233] en probetas de CP TiGr2 producidas mediante SLM.

Debe recalcar que en este trabajo el procesado láser no se llevó a cabo en una cámara cerrada llena de gas inerte o en una cámara de vacío. Por lo tanto, la reacción del material con la atmósfera no puede ser descartado completamente. Si este fuera el caso, el oxígeno podría ser absorbido y disuelto, pasando a contribuir al incremento en la microdureza observado. Sin embargo, la observación de los recubrimientos depositados y los resultados de estudios anteriores, sugieren que este efecto debe de ser residual. Los cordones simples mostraron un color claro (plateado claro), sin signo de mucha oxidación, lo cual indica que la protección de la zona fundida mediante el gas auxiliar

se ha realizado de manera correcta. De hecho, el color es uno de los criterios seguidos por los estándares de soldadura con Titanio para indicar que se ha obtenido una soldadura de buena calidad sin contaminación. En las capas de cordones solapados, cuando las capas son extensas, se aprecia como un óxido de color violeta crece en la superficie, debido al recalentamiento sucesivo producido por el material depositado. Esta capa de óxido fue eliminada y limpiada mediante un cepillo metálico sin grandes dificultades, obteniéndose de esta manera también unos resultados satisfactorios de acuerdo a los estándares de soldadura. En cualquier caso, los perfiles de profundidad de oxígeno para aleaciones de titanio depositadas mediante láser [234], muestran que la contaminación es más bien limitada, ya que debido a las altas velocidades de enfriamiento presentes en el proceso, el tiempo disponible para que el oxígeno se disuelva es muy reducido. Por lo tanto, el oxígeno absorbido solo se detecta hasta unos pocos micrómetros por debajo de la superficie. Esta capa de óxido se elimina mediante procedimientos típicos de post procesado como el limpiado, el pulido o el mecanizado de las capas depositadas. De todas formas, es importante resaltar, que aunque esto es cierto para capas únicas, la deposición de múltiples capas de Titanio se debería realizar dentro de una cámara de gas inerte o al menos, se deberían realizar limpiezas entre la deposición de capas sucesivas.

5.1.3.3. Resistencia a la corrosión

En la figura 5.13 y en la tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos en las medidas de polarización potenciodinámica. Las curvas de polarización revelan un proceso de pasivación en los dos tipos de recubrimientos y también en el sustrato de CP Ti. Para todas las superficies el potencial de ruptura es observado alrededor de 2.5 V, con una zona de pasivación secundaria más allá del límite de 3.5 V. Los potenciales de corrosión E_{corr} indicarían un comportamiento más noble de la capa de Ti esponja, dado su valor más positiva. Sin embargo, se detectaron corrientes de corrosión j_{corr} para la capa de Ti esponja y el sustrato de CP Ti, excediendo aquellas de la capa de Ti GA por un orden de magnitud. Esto indica que el Ti Ga depositado posee una mayor resistencia a la polarización R_p y por lo tanto una mayor capacidad efectiva de pasivación y una mejor resistencia a la corrosión. El hecho de que la capa de Ti esponja muestre un potencial de corrosión más noble que la de Ti GA pero al mismo tiempo una mayor corriente de corrosión puede parecer contradictorio. Sin embargo, debe de ser recordado que, de acuerdo con la teoría del potencial mixto, el valor de E_{corr} describe el punto de equilibrio de una situación dinámica, donde las reacciones catódicas y anódicas en la superficie del material se compensan para dar una corriente neta igual a cero. Si la cinemática de las reacciones es modificada de tal forma que se limita la reacción anódica o se incrementa la catódica, se produce un desplazamiento de E_{corr} hacia valores más positivos. Esta modificación podría estar causada por variaciones locales en la microestructura, condiciones superficiales o por la presencia de especies reactivas. Como ejemplo, la presencia de un compuesto pasivante en la zona analizada ralentizaría la reacción anódica, pero se disolvería ante la polarización y devolvería la velocidad de corrosión del material subyacente.

Es necesario resaltar la similitud entre el comportamiento del Ti esponja depositado y el sustrato comercial. Una posible razón es que, fundamentalmente, la producción de lingotes para fabricar barras, láminas o placas de titanio se realiza a partir de esponja de titanio. Sin embargo, este resultado se desvía en cierta medida de los resultados obtenidos por Sun et al. [69] y Amaya-Vazquez et al. [75]. Ambos

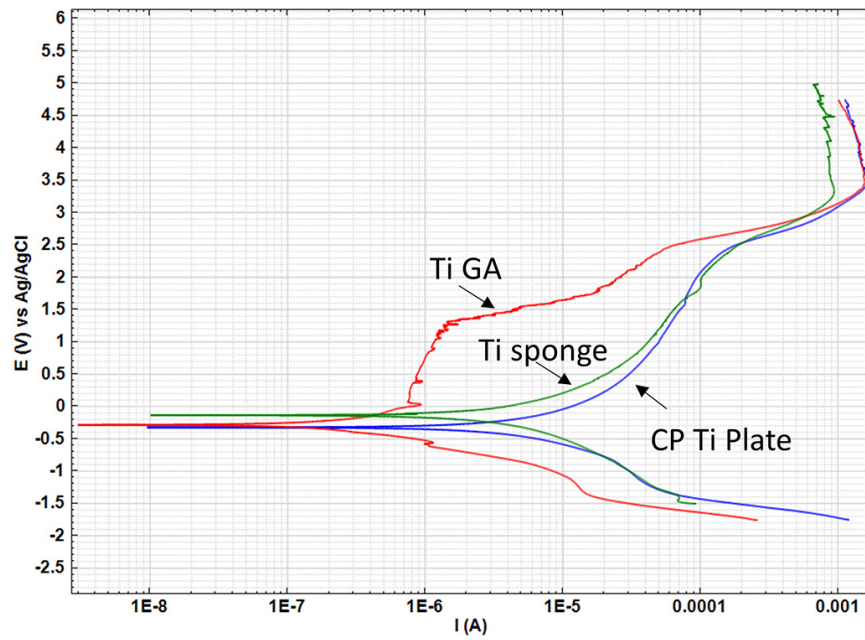


Figura 5.13: Curvas de polarización para el sustrato de CP Ti, las capas de Ti GA (1800 W, 8 mg/mm) y las capas de Ti esponja (1600 W, 8 mg/mm).

Material	$E_{corr}(mV)$	$J_{corr} (\mu A/cm^2)$	$R_p (k\Omega)$
Ti GA	-285	0.36	490
Ti Esponja	-132	3.72	53
Placa Ti CP	-325	4.55	41

Tabla 5.4: Potencial de corrosión, densidad de corriente y resistencia a la polarización de las capas de Ti en 3.5 wt % NaCl.

autores concluyeron que placas de CP Ti poseían una mejor resistencia a la corrosión tras ser refundidas mediante láser. Esta mejora de la corrosión estaría causada por el refinamiento de la microestructura y por la disolución de pequeños precipitados. En nuestro caso, no se observó dicha mejora a pesar de la microestructura fina obtenida en la capa de Ti esponja depositada por láser.

En cuanto a la mejor resistencia a la corrosión mostrada por la capa de Ti GA, este resultado puede ser causado por un contenido más bajo de elementos intersticiales en el polvo. Existe un acuerdo general en que las impurezas de la aleación poseen un efecto pequeño en la resistencia a la corrosión del titanio bajo ambientes pasivos normales. Sin embargo, bajo condiciones activas, la aleación puede experimentar un ataque corrosivo acelerado las impurezas de hierro, azufre o oxígeno son mayores. Por ejemplo, los Grados 3 y 4 de titanio, con niveles de oxígeno por encima del límite del 0.20 %, no son usados normalmente en medios clorados. La razón es su tendencia a sufrir rotura por corrosión, por lo que se prefiere usar titanio Grado 2 en dichas aplicaciones. El rol de los elementos traza con poca solubilidad en la fase alfa, como Mn, Si o Cr también debería de ser considerada. Estos elementos podrían presentar segregación y causar que pequeños precipitados actúen como objetivos para el ataque

de corrosión. Todos estos factores pueden contribuir a las menores velocidades de corrosión observadas en las muestras más puras de Ti GA.

5.1.4. Evaluación del modelo de deposición

Se realizaron simulaciones del proceso de deposición de Ti con el objetivo de validar el modelo de láser cladding. Se simuló la deposición de una capa de Ti con uno de los conjuntos de parámetros utilizados en los experimentos: $P=1800$ W, $v=20$ mm/s y $f=6$ mg/mm. Las propiedades físicas del Ti utilizadas se exponen en el Apéndice A. El modelo desarrollado trata de estimar de forma sencilla la geometría del recubrimiento a partir de los parámetros de procesamiento experimental. El único parámetro que se necesitó a mayores fue la eficiencia de la deposición de polvo. Sin este dato, el modelo sobreestimaría el área transversal de los cordones ya que la masa supuesta sería mayor que la realmente depositada. El valor de la eficiencia se tomó de la gráfica de la figura 5.7 para los parámetros de procesamiento utilizados y es igual al 32 %. Se realizaron simulaciones sucesivas para estimar la geometría de cada cordón depositado. La geometría final estimada junto al corte transversal de la capa experimental se muestra en la figura 5.14.

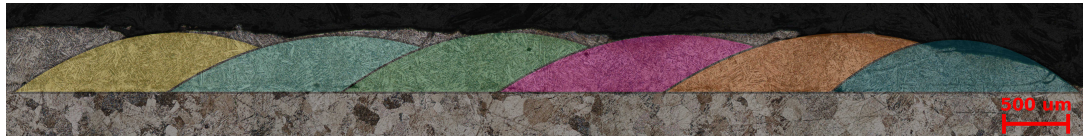


Figura 5.14: Comparación de cortes transversales estimado y experimental para una capa de Ti(1800 W, 20 mm/s, 6 mg/mm).

Los resultados obtenidos muestran que la geometría estimada aproxima satisfactoriamente la geometría real. Tanto el corte transversal del primer cordón, el cual es depositado sobre una superficie plana, como los del resto de cordones, depositados sobre el cordón previo, representan fielmente la geometría real. Aunque pequeña, la imprecisión más notable se localiza en la parte superior de los cordones, en la zona de contacto con el cordón previo. En esta zona la simulación subestima la altura de contacto entre los cordones. Posiblemente este efecto sea causado por la mojabilidad y la tensión superficial del material en estado fundido, fenómenos que no se tuvieron en cuenta en el modelo.

La validación de los resultados térmicos se realizó utilizando las condiciones correspondientes a la figura 5.10: 1600 W, 20 mm/s y 8 mg/mm. En la figura 5.15 se muestran las isotermas de temperatura para la deposición del primer y del segundo cordón. Las líneas blancas corresponden a la temperaturas de fusión (1941K) y a la temperatura de transformación de fase (1155 K). Como se puede observar la energía del láser funde los cordones obteniendo una dilución muy pequeña.

Esto muestra un buen acuerdo con los resultados experimentales, como se muestra en la figura 5.16 La zona roja representa la zona fundida con temperatura superior a la de fusión y la zona verde la zona afectada térmicamente. La zona afectada térmicamente calculada en la simulación reproduce satisfactoriamente la experimental.

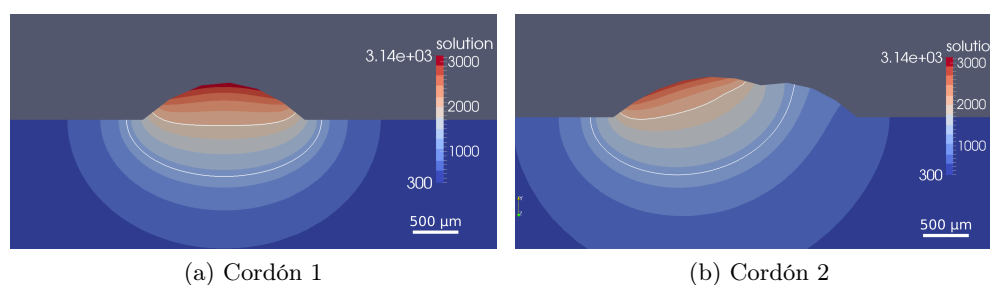


Figura 5.15: Isothermas del recubrimiento simulado con condiciones: 1600 W, 20 mm/s, 8 mg/mm. Las líneas blancas son la isoterma de fusión (1941 K) y la isoterma de zona afectada térmicamente (1155 K). Las condiciones experimentales corresponden a las de la figura 5.10.

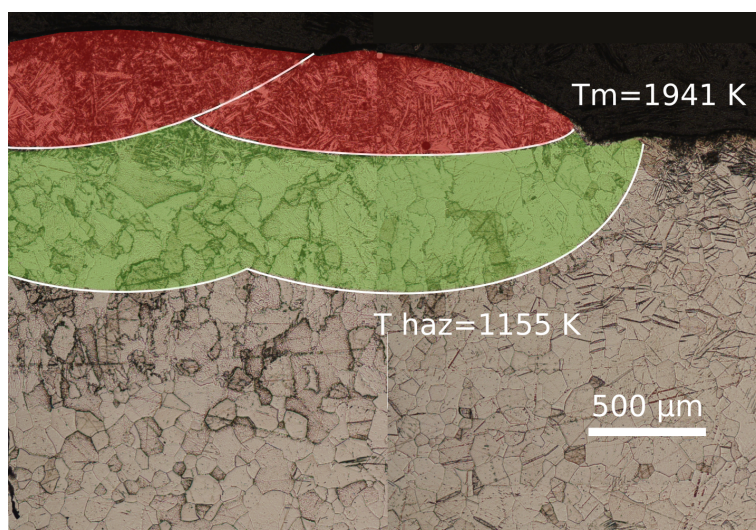


Figura 5.16: Comparación de isothermas de fusión (1941 K) y zona afectada térmicamente (1155 K) con los resultados experimentales para una capa de Ti(1600 W, 20 mm/s, 8 mg/mm). Las condiciones experimentales corresponden a las de la figura 5.10.

5.1.5. Conclusiones

En resumen, en este trabajo se testeó la factibilidad de usar polvo no esférico en el proceso de láser cladding. Según los resultados obtenidos se concluye que la pobre fluidibilidad del polvo de esponja puede ser aliviado mediante procedimientos simples como el cribado para remover las partículas más pequeñas. El material depositado no difiere en términos de los parámetros de procesamiento requeridos, morfología y microestructura. Sin embargo, se apreciaron diferencias en los valores de dureza, siendo superiores en el caso del Ti esponja debido al mayor contenido en Oxígeno. La resistencia a la corrosión fue significativamente más alta en el caso en el que se utilizó el polvo atomizado. Sin embargo, el comportamiento ante la corrosión de las capas de Ti esponja fue similar al del CP Ti convencional del que estaba compuesto el sustrato. Los resultados de la simulación concordaron correctamente con los resultados experimentales. Estos resultados corroboraron que los parámetros escogidos para rea-

lizar el procesamiento fueron los correctos, ya que con la densidad de potencia utilizada se obtuvo una buena unión metalúrgica entre recubrimiento y sustrato y una dilución mínima para las tasas de deposición utilizadas. Las zonas afectadas térmicamente en la simulación y en los experimentos coincidieron correctamente.

5.2. Desarrollo de aleación TiNb

El enfoque convencional para desarrollar aleaciones de TiNb mediante métodos pulvimetalúrgicos presenta varios problemas. Por un lado, las piezas resultantes contienen cierta porosidad, lo cual repercute negativamente en sus propiedades mecánicas. Por otro lado la interdifusión entre el Ti y el Nb es muy baja, lo que obliga a procesar el material durante tiempos prolongados para obtener productos homogéneos. A este tiempo de procesamiento hay que añadir el tiempo empleado en los tratamientos termomecánicos posteriores, a los que se ha de someter la pieza para obtener un material con la microestructura y la distribución de fases deseadas.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el estudio de dos procesos láser para el desarrollo de aleaciones de TiNb: refusión por láser y láser cladding. Se investiga la refusión con láser como método de tratamiento de aleaciones obtenidas por pulvimetalurgia. El objetivo es obtener un material denso, con composición homogénea y con una determinada distribución de fases. A diferencia de en el caso de la refusión, el láser cladding o DED láser se plantea con el objetivo de fabricar aleaciones in-situ en una sola etapa mediante deposición directa de la aleación. Al contrario que en el anterior método, de esta forma la composición de la aleación es regulable durante el proceso.

5.2.1. Refusión mediante láser

Se realizaron experimentos de refusión mediante láser de probetas de TiNb obtenidas mediante sinterizado. El tratamiento de refusión busca obtener una aleación con propiedades mejoradas respecto al material sinterizado. En particular, los objetivos principales del procesamiento son obtener muestras homogéneas químicamente, con porosidad reducida y con una microestructura mejorada. Mediante el proceso láser se transforma el material a estado líquido, con el objetivo de mejorar la mezcla entre el Ti y el Nb, la cuál es muy lenta cuando se lleva a cabo por difusión en estado sólido. Además, durante la refusión se reduce en gran medida la porosidad del material sinterizado, ya que al fundirse, el material puede fluir libremente provocando el colapso de los poros. En cuanto al aspecto metalúrgico, al someter al material a un ciclo rápido de calentamiento y enfriamiento se busca modificar las fases obtenidas mediante el procedimiento de sinterización original. En el TiNb la composición de fases depende estrechamente del porcentaje en Nb de la aleación y de las condiciones de procesamiento. Para porcentajes bajos de Nb las fases resultantes son la α o la α' martensítica cuando la velocidad de enfriamiento es alta. A medida que aumenta la cantidad de Nb la fase β se vuelve más estable. Teóricamente, cuando el contenido en Nb es superior al 35-40 %, la fase beta se puede estabilizar a temperatura ambiente si la velocidad de enfriamiento es suficientemente alta. Mediante el procesamiento láser se busca cumplir esta condición y obtener fase β estable mediante la inhibición de la transformación martensítica y la formación de fase α en el borde de grano.

Los experimentos consistieron en la refusión de probetas de aleación TiNb con

porcentajes en peso elementales de Ti-10 %Nb, Ti-35 %Nb y Ti-40 %Nb. Se estudió la evolución de la composición de fases según el porcentaje en Nb de la aleación.

5.2.1.1. Optimización del procesado láser

Primeramente se buscaron los parámetros óptimos para el procesado láser realizando pasadas individuales, según lo mostrado en la figura 5.17. El objetivo era obtener una capa fundida completamente densa y libre de poros, con una composición elemental homogénea espacialmente y con una profundidad uniforme de aproximadamente 300 μm en toda su extensión. La capa resultante buscada debía ser uniforme, sin la presencia de discontinuidades en las interfaces entre pasadas láser. Una vez hallados los parámetros óptimos, estos se usaron para todas las probetas. Dichos parámetros de procesado se muestran en la tabla 5.5.

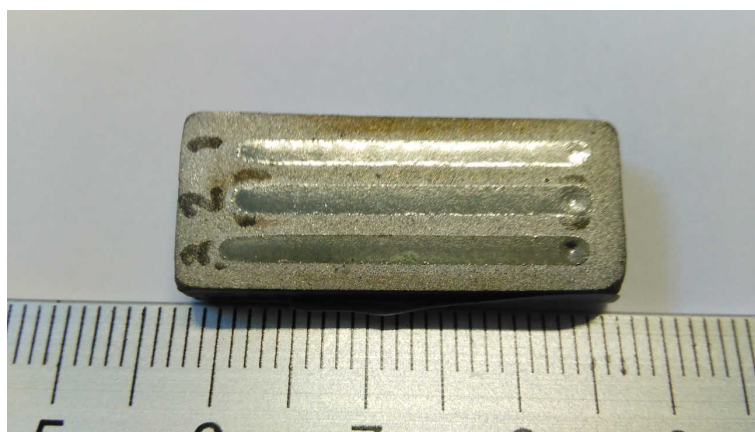


Figura 5.17: Probeta de TiNb pulvimetalúrgica sometida a pasadas láser individuales.

En las probetas finales se realizaron 9 pasadas de longitud 20 mm, con un solape entre líneas del 50 %. Entre pasadas se pausó el proceso durante un tiempo de 30 s para permitir el enfriamiento de la pieza a temperatura ambiente. De esta forma se pretendió que la pieza no se sobrecalentase y que el material sufriese el mismo ciclo térmico para todas las pasadas.

Parámetros de procesado para refusiones de TiNb	
Potencia láser	1900 W
Velocidad escaneado	20 mm/s
Diámetro spot	2 mm
Solape entre líneas	50 %
Caudal gas de protección	20 l/min

Tabla 5.5: Parámetros de procesado para refusiones de TiNb. Parámetros idénticos para todas las composiciones.

5.2.1.2. Caracterización de las capas refundidas

Se calculó la composición elemental de las aleaciones mediante microscopía electrónica. En la figura 5.18 se presentan los análisis EDS de las probetas refundidas. Los porcentajes elementales de Ti y Nb medidos sobre las probetas refundidas concuerdan con los valores anteriores al procesado, como era de esperar. La distribuciones de elementos es homogénea para todos los casos y no se aprecian variaciones locales de composición. No se aprecian variaciones significativas en las zonas de interfaz entre pasadas láser.

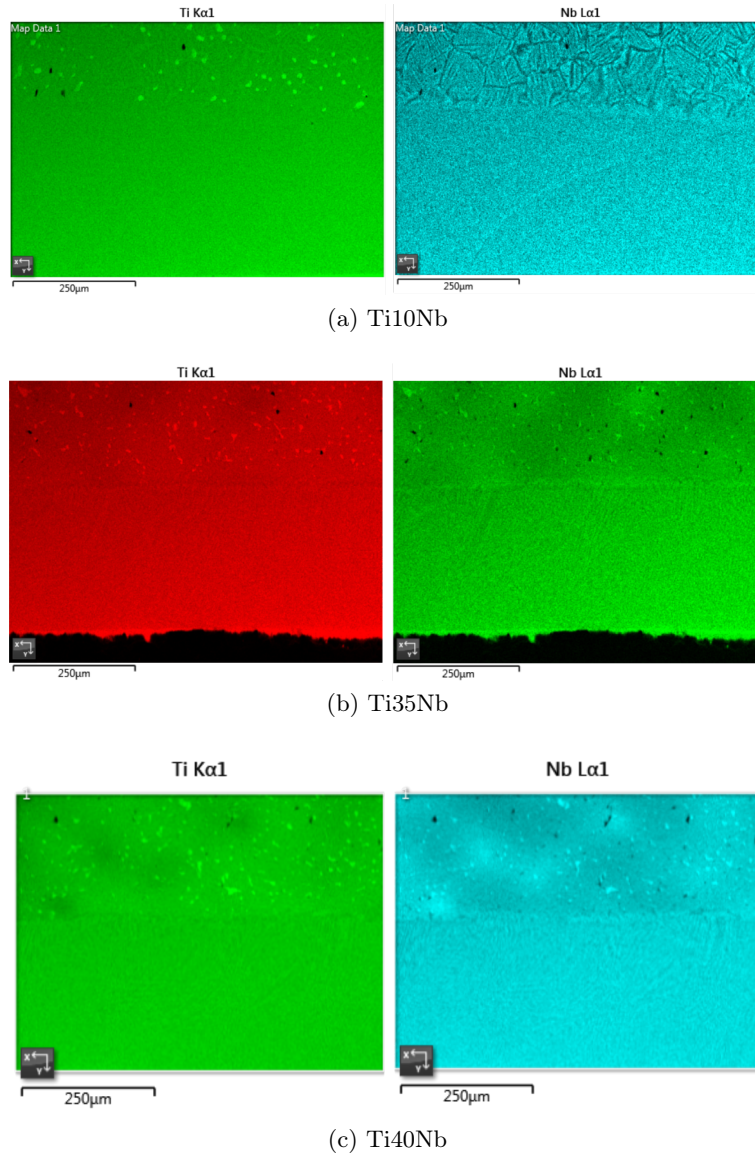


Figura 5.18: Mapas elementales de Ti y Nb obtenidos mediante EDS.

Se realizaron análisis EBSD para caracterizar las fases metalúrgicas existentes en las aleaciones, mostrados en la figura 5.19. En las imágenes de la izquierda de la figura se muestran las zonas examinadas, en el centro los mapas de fases para esas zonas y en la derecha los bordes de grano.

La probeta de Ti10Nb presenta una distribución homogénea de fase α sin que

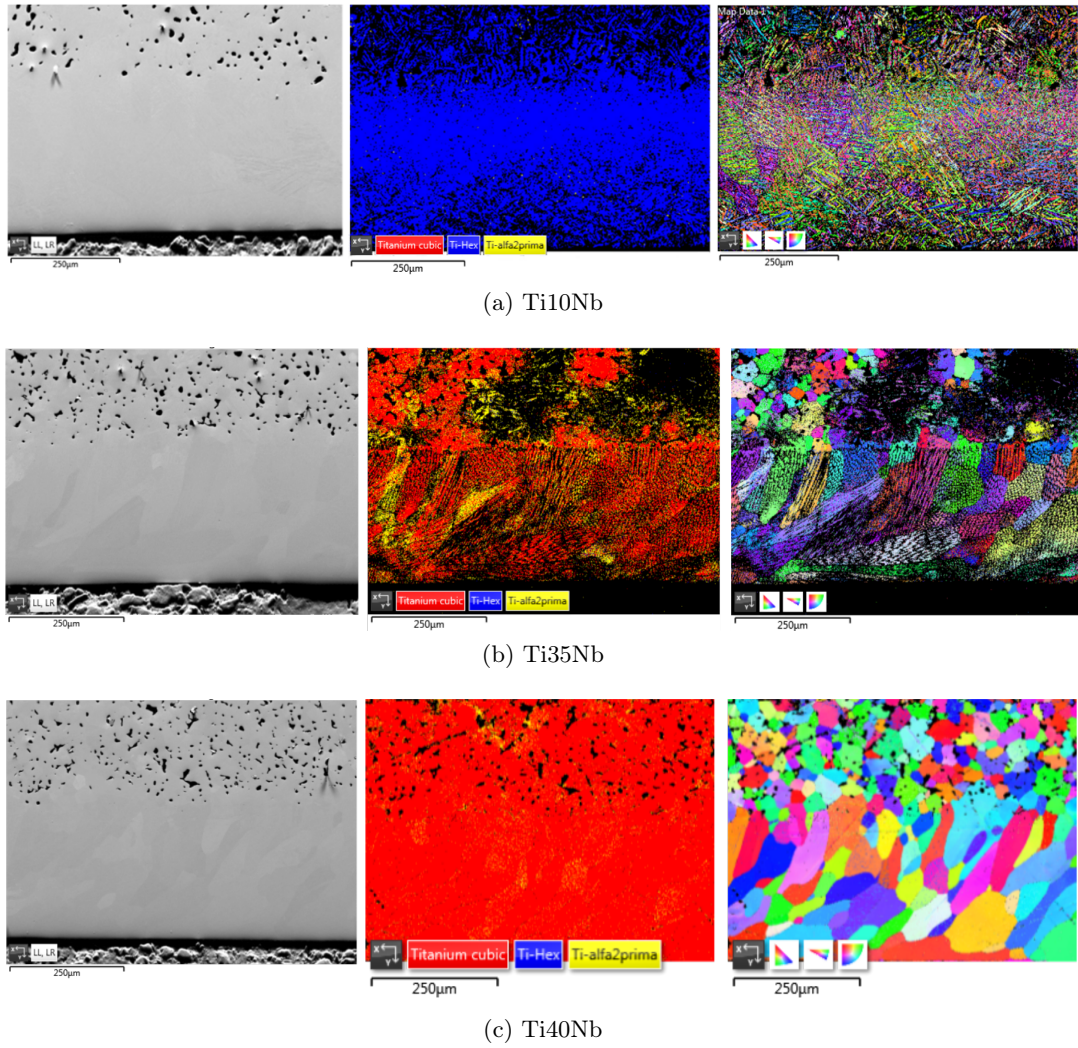


Figura 5.19: Mapas EBSD de las refusiones de aleaciones Ti10Nb, Ti35Nb y Ti40Nb. De izquierda a derecha: área examinada, distribución de fases, mapas de borde de grano.

se aprecien otras fases. Sin embargo, la fase α y la martensita α' poseen la misma estructura hexagonal, por lo que son indistinguibles mediante análisis EBSD. Para contenidos de Nb menores a un 15 % predomina la formación de martensita α' respecto a la α'' [121]. Este factor, unido a las altas velocidades de enfriamiento del proceso hace pensar que la fase alfa detectada esté formada en gran parte por martensita α' . Tanto para esta como para las otras muestras se observan zonas negras que indican lugares donde las medidas fueron inválidas. Esto puede ser debido a un procedimiento de pulido inadecuado o a la presencia de poros. Otra posible causa para los errores en esas regiones, es la existencia de fases no previstas en el análisis, como la fase ω . La mayor parte del área estudiada de la muestra de Ti35Nb corresponde a fase β . Se observan también zonas con fase martensítica α'' , tanto en el recubrimiento como en el sustrato. La aparición de fase α'' está de acuerdo con las predicciones teóricas, según lo indicado anteriormente. Esto claramente indica que la zona del sustrato sólido adyacente a la región fundida superó la temperatura de transición β , ya que de otra

forma no se podría haber formado martensita. La muestra de Ti40Nb presenta una distribución homogénea de fase β en la totalidad de la zona estudiada. Solamente en algunas zonas se pueden apreciar trazas de fase martensítica. Probablemente esto es debido a inhomogeneidades en la composición local, que provocan que el porcentaje de Nb sea inferior al 40 % en algunos puntos y en estos la transformación martensítica no es inhibida. Cabe resaltar sin embargo, que según los datos de la tabla 5.6, el porcentaje de fase β es del 96.45 % y la de la fase martensítica del 3.52 %, por lo que este fenómeno es reducido y la composición se puede considerar como homogénea a efectos prácticos.

En la tabla 5.6 se muestran los porcentajes de fases para las aleaciones, calculados a partir de los mapas EBSD. Para obtener los porcentajes finales se eliminaron del cálculo las áreas correspondientes a zonas negras no analizadas. Los porcentajes obtenidos concuerdan correctamente con el diagrama de fases del TiNb. En resumen, la muestra Ti10Nb está compuesta mayoritariamente por fase α . Dadas las altas velocidades de enfriamiento del proceso, es probable que esta fase esté compuesta en gran parte por martensita α' , de idéntica estructura cristalina. En la muestra de Ti-35Nb se observa fase β , lo que indica el carácter $\alpha + \beta$ de la aleación. Además, aparece la fase α'' , obtenida mediante enfriamiento rápido a partir de la reacción martensítica $\beta \rightarrow \alpha''$. La muestra de Ti40Nb está compuesta mayoritariamente por fase β y por una pequeña cantidad de fase α'' . Esto está de acuerdo con las predicciones teóricas, que indican que a partir de un porcentaje de Nb igual al 40 % en peso, el total de la fase β es retenida como fase metaestable a temperatura ambiente, dando lugar a una aleación de Titanio de tipo β .

% Fase	Ti10Nb	Ti35Nb	Ti40Nb
Ti- β	0.16	69.71	96.45
Ti- α	97.17	1.02	0.03
Ti- α''	2.67	29.27	3.52

Tabla 5.6: Porcentajes de fases para las refusiones de TiNb calculadas mediante EBSD.

En cuanto a la forma de grano, los resultados son similares para todas las aleaciones. Para todos los casos se distinguen dos zonas bien diferenciadas. Por un lado se distingue una zona que no ha sido afectada térmicamente durante el proceso, y donde los granos son de pequeño tamaño y poseen simetría equiaxial. Y por otro lado se distingue la zona afectada térmicamente y que en su mayor parte ha sido refundida por el láser. En esta zona los granos son más grandes y están elongados siguiendo la dirección de los gradientes térmicos, perdiendo así la simetría equiaxial.

5.2.2. Aleación in-situ mediante DED basada en láser

Este trabajo pretende suministrar conocimiento adicional acerca del uso de tecnologías DED láser para el desarrollo de aleaciones de TiNb. Se elaboraron muestras de Ti25Nb y Ti45Nb a partir de la mezcla in-situ de polvos elementales de Ti y Nb. A diferencia de trabajos anteriores, y lo que constituye una novedad en nuestro caso, el TiNb no fue inyectado como un polvo premezclado con la composición deseada. En lugar de eso, los polvos de Ti y Nb se inyectaron de forma independiente en la boquilla de alimentación y se mezclaron en el aire, antes de que se produjese su fusión.

por parte del haz láser y posterior solidificación. Los retos que pueden surgir son en primer lugar que la composición en peso sea la correcta. Además su distribución debe ser homogénea para favorecer la uniformidad del depósito. En segundo lugar es importante notar las diferentes propiedades térmicas de los elementos. El punto de fusión del Nb es mucho mayor que el del Ti, pero por otra parte su calor específico es la mitad, lo que tiene efectos contrapuestos en el procesamiento térmico. Los parámetros del procesamiento deben permitir una fusión e intermezclado completo con los que se obtenga una aleación homogénea.

5.2.2.1. Caracterización del polvo

Los polvos utilizados en el proceso fueron Ti TLS atomizado por gas y Nb fundido y triturado suministrado por HC Stark. Estos polvos están descritos en el apartado 3.1, donde figuran como polvo Ti esférico y polvo de Nb respectivamente. En la figura 5.20 se muestran imágenes de microscopía electrónica de las partículas de ambos tipos de polvo.

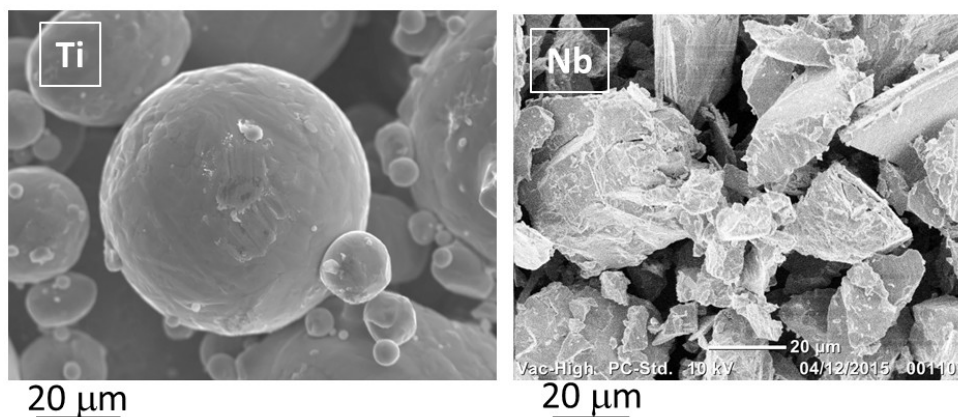


Figura 5.20: Imágenes SEM de polvo de Ti GA y Nb.

El polvo de Ti atomizado por gas tiene morfología esférica y la distribución de tamaños de partículas es $-100 + 45 \mu\text{m}$. El polvo de Nb presenta una morfología irregular, con un tamaño de partículas de $5-45 \mu\text{m}$. La distribución de tamaño de partícula para el niobio (antes de lavado) se muestra en la figura 5.21. Para eliminar las partículas de pequeño tamaño y mejorar la fluidibilidad se cribó y se lavó el polvo de Nb. A continuación se introdujo el polvo en un horno a 60°C durante 24 h para eliminar la humedad.

Cada uno de los materiales se introdujo en una de las dos tolvas del alimentador de polvo. Para ambos polvos se emplearon discos distribuidores con un surco de ancho 5 mm. Para esta configuración, las curvas de calibración resultante para ambos polvos se muestran en la figura 5.22. El comportamiento lineal de las curvas confirma la buena fluidibilidad de ambos tipos de polvo.

5.2.2.2. Optimización del procesamiento láser

Se fabricaron bloques de TiNb de dimensiones aproximadas $15 \times 15 \times 2.5 \text{ mm}^3$ sobre un sustrato de CP-Ti mediante el solape de pasadas láser en horizontal y vertical.

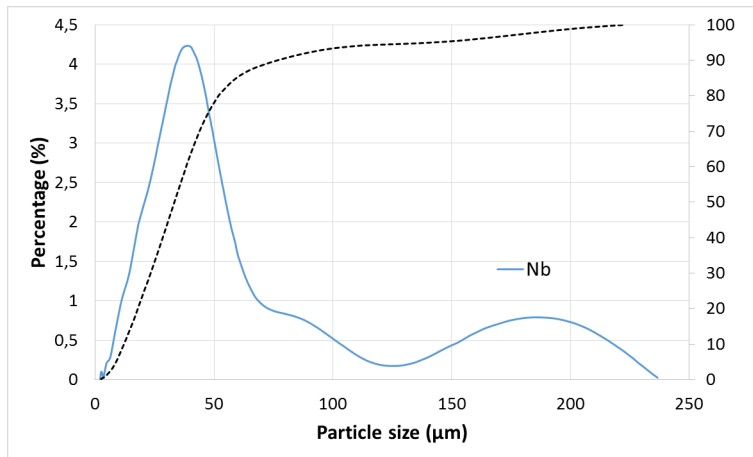


Figura 5.21: Distribución de tamaños de partícula para el polvo de Nb.

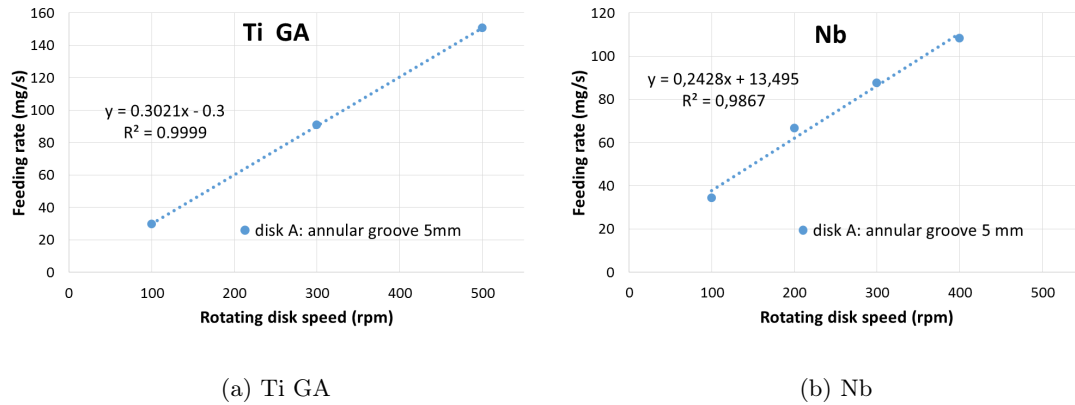


Figura 5.22: Curvas de calibración para el Ti atomizado por gas de TLS y Nb de HC Stark. Discos con canal de ancho 5 mm.

Para obtener estas dimensiones se depositaron un total de 4 capas con 20 cordones en cada capa. El solape entre cordones se fijó al 35 %. Se fabricaron dos bloques: uno con composición Ti-25Nb y otro con composición Ti-45Nb (porcentajes en peso).

Para cada composición se deben de determinar parámetros que permitan obtener capas libres de poros y grietas. La búsqueda de parámetros se realizó partiendo del conocimiento adquirido previamente al fabricar recubrimientos de Titanio. El principal problema que puede aparecer es la gran diferencia de puntos de fusión entre el Ti (1670 °C) y el Nb (2470 °C). Los parámetros escogidos deben permitir que el material fundido se mezcle correctamente y se obtenga una composición homogénea en todo el recubrimiento.

Como se ha comentado, para la selección de parámetros de procesamiento se partió de los parámetros utilizados previamente en la deposición de cordones de Ti. Se fijó una velocidad de escaneo $v = 20$ mm/s y un diámetro de haz láser $d = 2$ mm sobre la superficie de la pieza. Se utilizó Argón como gas de protección con un caudal de 20 l/min. Se realizaron test con potencias láser de $P=1800, 1900, 2000$ W y caudales máxicos totales de polvo de 10 y 6 mg/mm. Después de llevar a cabo la inspección

metalográfica de los bloques se tomaron como buenos los bloques correspondientes a los parámetros de la tabla 5.7, idénticos para los dos porcentajes de Nb.

Parámetros de fabricación bloques TiNb	
Potencia láser	2000 W
Velocidad escaneado	20 mm/s
Diámetro spot	2 mm
Solape entre líneas	35 %
Tasa de deposición	6 mg/mm
Caudal gas de protección	20 l/min

Tabla 5.7: Parámetros de procesamiento bloques TiNb. Parámetros idénticos para Ti-25Nb y Ti-45Nb.

5.2.2.3. Caracterización del material depositado

En la figura 5.23 se muestra una fotografía de los bloques de TiNb depositados sobre el sustrato de CP Ti. Los bloques presentan la geometría esperada, con un espesor de capa constante sin deformaciones apreciables. En el sustrato se observa un tono dorado causado por una ligera oxidación de la pieza durante el tratamiento. La capa de óxido es pequeña y por lo tanto no invalidaría el comportamiento en servicio de la pieza.

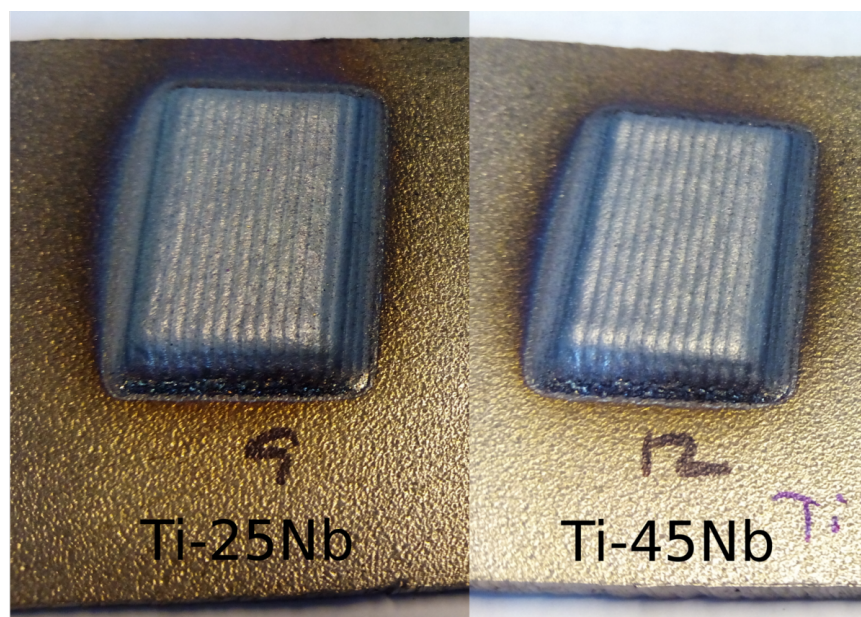
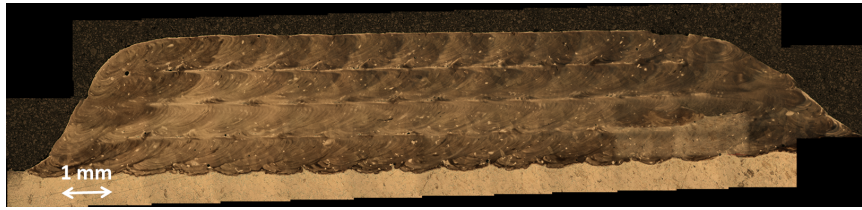
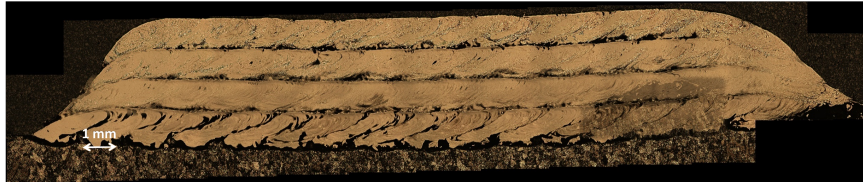


Figura 5.23: Bloques de TiNb depositados. Izquierda: Ti-25Nb; Derecha: Ti-45Nb.

En la figura 5.24 se muestran secciones transversales de los bloques de Ti25Nb y Ti45Nb fabricados. El resultado de la superposición de las cuatro capas es claramente visible. Además, se puede notar el patrón característico del solape de las pasadas (unas 20 por capa).

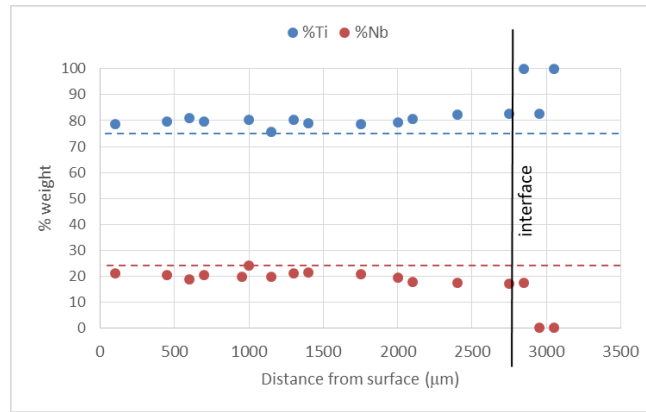


(a) Ti25Nb

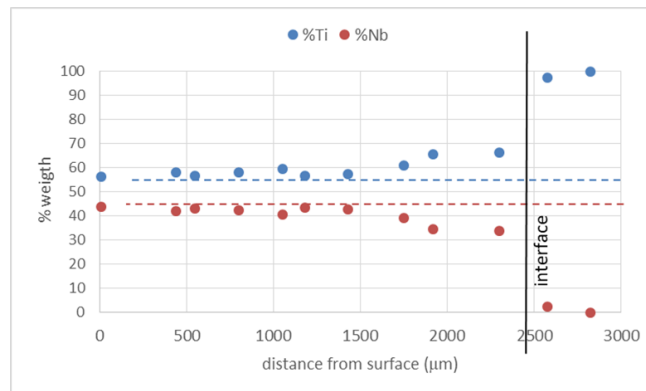


(b) Ti45Nb

Figura 5.24: Secciones transversales de los bloques de TiNb fabricados.



(a) Ti25Nb



(b) Ti45Nb

Figura 5.25: Porcentajes en peso de Ti y Nb medidos por SEM-EDS en la dirección de fabricación.

La composición elemental fue medida mediante SEM-EDS a lo largo de la dirección de construcción (en vertical, indicado por la línea discontinua en la imagen) y se muestra en la figura 5.25 para los porcentajes de 25 % y 45 % Nb.

La composición del Ti25Nb muestra porcentajes en peso cercanos a los valores objetivo, a pesar de que el contenido de Nb es ligeramente inferior al 25 %. Este desacuerdo puede ser debido a imprecisiones en la calibración del alimentador de polvo. La gráfica además muestra una transición clara entre la composición del sustrato de Ti(100 % Ti) y la de la aleación depositada, indicando una dilución mínima entre ellas. Debe de ser resaltada la uniformidad de los resultados del proceso, ya que la composición medida es prácticamente constante a lo largo del material depositado. Se observan resultados similares para el caso de la muestra de Ti45Nb.

Los mapas elementales presentados en la figura 5.26 proporcionan una visión más profunda en la distribución elemental del Ti y Nb en las aleaciones obtenidas.

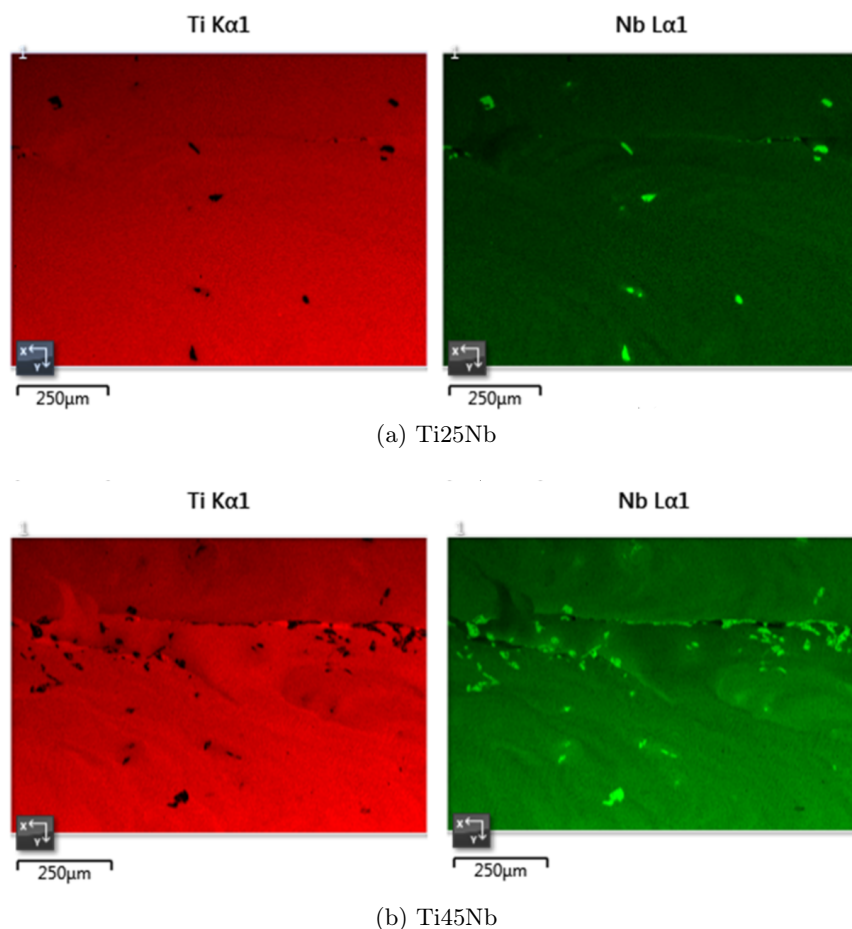


Figura 5.26: Mapas elementales de Ti y Nb obtenidos mediante EDS.

Se puede observar que los dos elementos están entremezclados correctamente, siendo su distribución homogénea en las áreas examinadas. Sin embargo, se percibe cierta variabilidad en la composición de Ti/Nb, la cual aparece como un patrón ondulatorio con brillos diferentes. Esto parece estar asociado a las fuerzas convectivas en el líquido fundido durante el procesamiento y a desviaciones locales en la composición del material. Más importante es la existencia de puntos de Nb claramente brillantes, los cuales corresponden a granos de polvo sin fundir. Este problema se vuelve más grave en la muestra de Ti45Nb, donde aparece una mayor cantidad de partículas de Nb sin fundir. Es necesario recalcar la gran diferencia en los puntos de fusión del Ti (1933 K)

y del Nb(2750 K). Resulta evidente que la energía láser aplicada durante el procesamiento, aunque suficientemente alta para aumentar la temperatura del polvo proyectado por encima de los puntos de fusión respectivos, debería ser incrementada con el fin de garantizar la fusión completa de todos los granos de Nb. Como consecuencia, es esperable un incremento del número de partículas de Nb sin fundir si se aumenta el ratio en peso Nb/Ti. Alternativamente, dado el alto contenido en partículas de gran tamaño que se observa en la figura 5.21, podría indicar la conveniencia de cribar las partículas de mayor tamaño para favorecer su fusión. Es sabido que la reducción del factor superficie/volumen de las partículas de polvo favorece un mayor calentamiento de la partícula a partir de la energía láser absorbida.

Respecto a la composición de las fases, en la figura 5.27 se muestran difractogramas de XRD para las dos aleaciones depositadas. Se muestra además el análisis de la muestra obtenida con un contenido de 100 % Ti de polvo, como referencia para la comparación. Como era de esperar, las muestras de Ti puro presentan los picos característicos de la fase α . Cuando el contenido de Nb se incrementa al 25 %, se distinguen picos correspondientes a la fase β del titanio en el patrón de difracción, indicando el carácter $\alpha + \beta$ de la aleación Ti25Nb. Cuando el contenido en Nb se incrementa al 45 %, la fase α queda suprimida, lo cual sugiere la formación de una solución sólida β en la aleación Ti45Nb. Como se ha explicado anteriormente, el diagrama de fases en equilibrio del sistema TiNb predice la formación de una fase β metaestable a temperatura ambiente para contenidos de Nb en peso superiores al 40 %. Por lo tanto, los resultados están de acuerdo con las predicciones teóricas y confirman la obtención in-situ de una aleación TiNb de tipo β .

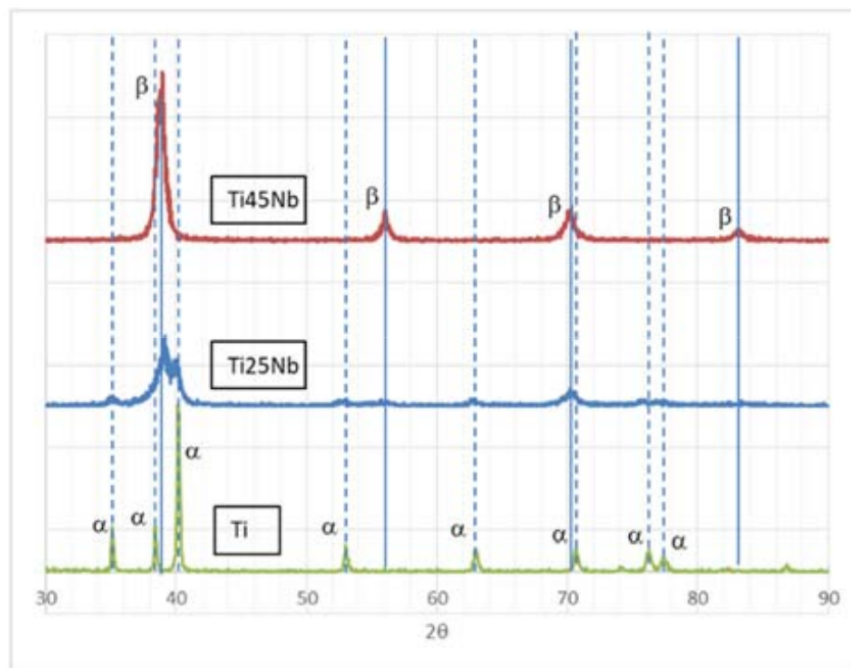


Figura 5.27: Difractogramas XRD correspondientes a las muestras de Ti puro, Ti25Nb y Ti45Nb.

De acuerdo al diagrama de fases, la composición de la muestra de Ti25Nb corresponde a una aleación de tipo $\alpha + \beta$. El difractograma XRD de la muestra, mostrado

en la figura 5.27, confirma este hecho, pero no aporta información respecto a que fase concreta (α , α' , α'') se formó durante el enfriamiento. Para discriminar entre estas fases se analizaron las muestras mediante EBSD. Los resultados obtenidos mediante análisis EBSD para las dos aleaciones se muestran en la figura 5.28.

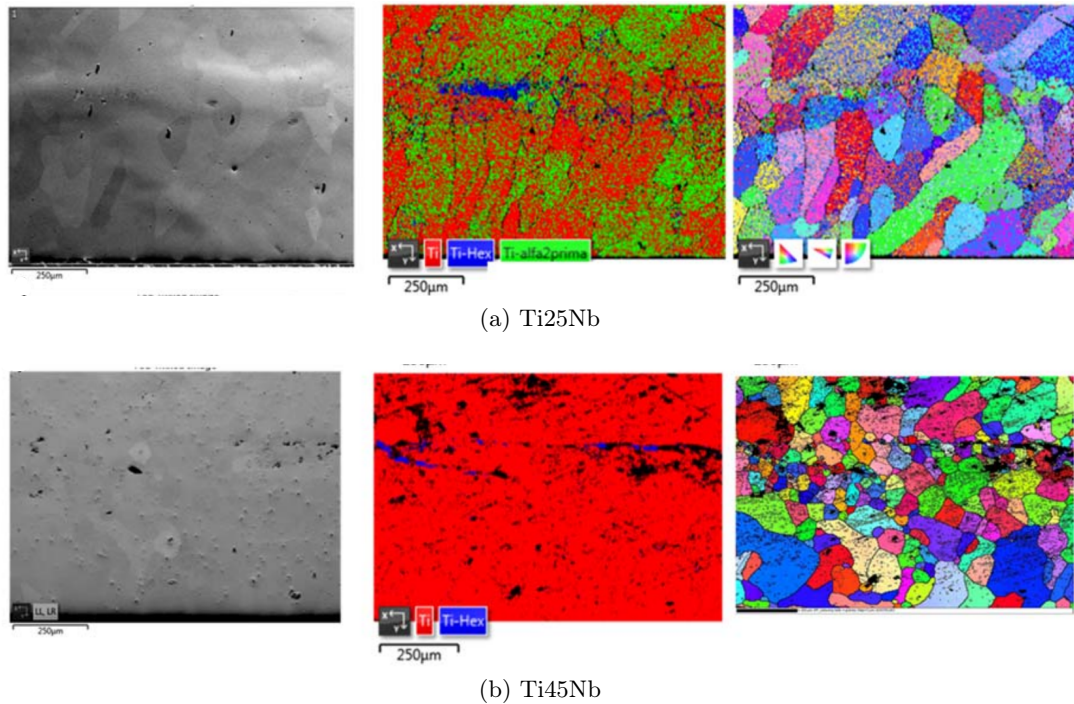


Figura 5.28: Mapas EBSD de las aleaciones Ti25Nb y Ti45Nb. De izquierda a derecha: área examinada, distribución de fases, mapas de borde de grano.

A la izquierda se muestran las zonas examinadas y los mapas de fases correspondientes a esas zonas se muestran en el centro de la figura. La aleación de Ti45Nb presenta una composición de fase β bcc homogénea, excepto en algunos lugares donde aparecen residuos de la fase α hexagonal del Ti. Estos residuos aparecen localizados en la línea de separación entre capas superpuestas, donde debido a que la energía láser es insuficiente, la unión no es completamente satisfactoria. Por lo tanto, la fase α probablemente corresponde a la fusión incompleta del polvo de Ti. El mapa de la aleación Ti25Nb revela una mezcla entre fases β y α'' , por lo que se puede concluir que la aleación sufrió una transformación martensítica durante el enfriamiento. Estos resultados concuerdan con los de Lee et al. [129] y Banumathy et al. [131], los cuales observaron un cambio de fase α' acicular a α'' ortorrómbica en muestras de TiNb obtenidas por fundición, para contenidos de Nb mayores a 12 %.

Las imágenes a la derecha en la figura 5.28 corresponden a mapas EBSD que permiten observar los bordes de grano para las dos muestras. En la aleación de Ti25Nb se observan granos elongados en la dirección de los gradientes térmicos. Esta elongación parece menor en la aleación de Ti45Nb, en la cual los granos presentan una mayor simetría equiaxial acompañada de un cierto refinado de grano. Dado que los parámetros del procesado láser usados para la deposición de las dos aleaciones fueron los mismos, las historias térmicas deberían ser similares. Por lo tanto, surge la cuestión de si la adicción de Nb al Ti produce un efecto de refinamiento de grano, lo cual estaría de acuerdo con resultados similares obtenidos por Wang et al. [136].

En la tabla 5.8 se muestran los porcentajes de fases de las aleaciones calculadas a partir de los mapas. Los porcentajes obtenidos concuerdan correctamente con el diagrama de fases del TiNb.

% Fase	Ti25Nb	Ti45Nb
Ti- β	58.51	99.14
Ti- α	3.08	0
Ti- α''	38.41	0.86

Tabla 5.8: Porcentajes de fases para las aleaciones depositadas de TiNb.

En la figura 5.29 se muestran los perfiles de microdureza realizados sobre los bloques de TiNb. Se realizaron medidas en horizontal a lo largo del bloque a una distancia de 1.4 mm desde la superficie superior del recubrimiento. Además se realizaron perfiles de profundidad desde la superficie del recubrimiento hasta alcanzar el sustrato, en una zona cercana al centro del recubrimiento.

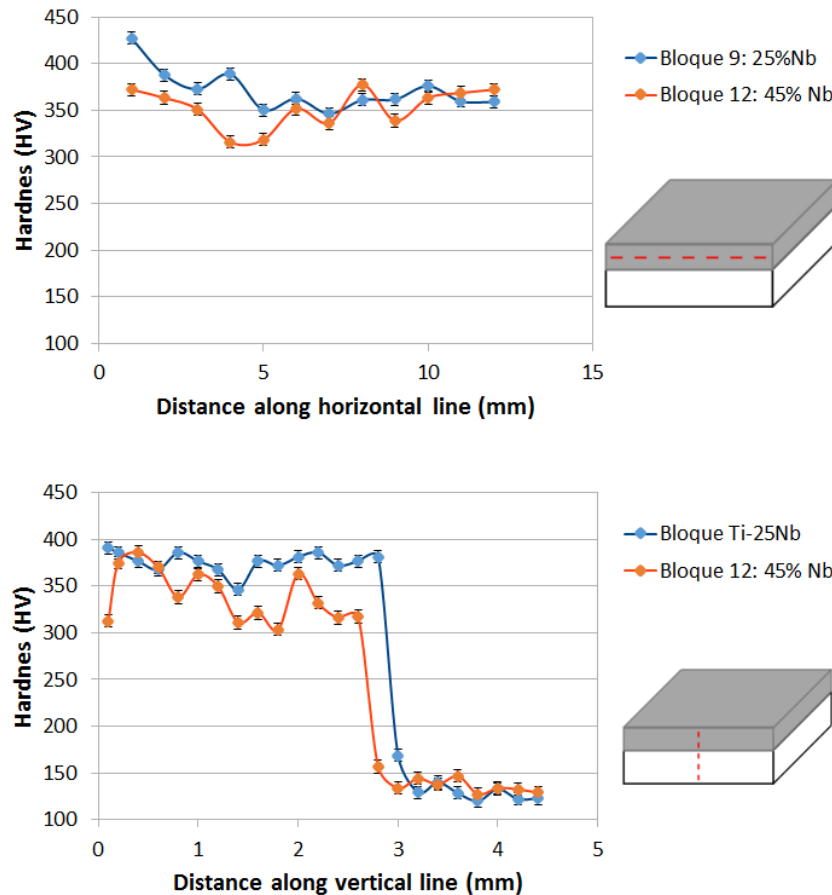


Figura 5.29: Perfiles de microdureza realizados según lo indicado por las líneas de puntos en los bloques de TiNb.

Las muestras presentan una dureza bastante uniforme en toda la zona del recubrimiento. En los perfiles de profundidad se aprecia claramente la transición entre recubrimiento y sustrato, ya que se produce un salto importante en los valores de

dureza. Los valores medios de dureza son de 373 ± 7 HV para el Ti-25Nb, de 347 ± 7 HV para el Ti-45Nb y de 132 ± 7 HV para el sustrato de CP Ti. Los valores de dureza para ambos casos son muy superiores a los del sustrato. Esto está en consonancia con los resultados obtenidos en los recubrimientos realizados en titanio en este trabajo. Los valores de dureza de los recubrimientos de TiNb presentan valores algo superiores a los de los recubrimientos de titanio. Aunque el recubrimiento de Ti-25Nb posee un valor de dureza medio superior, lo cual podría ser explicado por la presencia de fase martensítica en esta probeta, la variabilidad de las medidas no permite afirmar con certeza que en general la probeta de Ti-25Nb sea más dura que la de Ti-45Nb. La variabilidad en los resultados es causado en parte por el error humano existente al realizar las medidas y en parte por las variaciones locales de composición que pueden alterar las mediciones puntuales.

5.2.3. Evaluación del modelo térmico-metalúrgico

Se empleó el modelo térmico desarrollado acoplado al modelo de fases para realizar simulaciones térmico/metalúrgicas sobre aleaciones de TiNb. Por comprobar la validez del modelo metalúrgico, por simplicidad, se realizaron simulaciones sobre el proceso de refusión. Los parámetros del proceso corresponden a los de los experimentos de las refusiones de TiNb y se muestran en la tabla 5.5.

Las propiedades físicas del TiNb no se encuentran fácilmente disponibles en la literatura, y cuando lo están solo es para determinadas composiciones y rangos de temperatura limitados. Por este motivo, en este trabajo se estimaron las propiedades de las aleaciones de TiNb mediante ponderación de las propiedades individuales del Ti y del Nb. La ponderación de los valores de las propiedades se realizó teniendo en cuenta los ratios másicos de la aleación usada en cada caso. Como ejemplo, en la figura 5.30 se muestran los valores de la entalpía del Ti y el Nb obtenidos a partir de la literatura, la entalpía estimada para un valor de porcentaje de Nb de 25 % en masa (15 % at.) y la entalpía medida experimentalmente por Prabha et al. [128] para esta aleación.

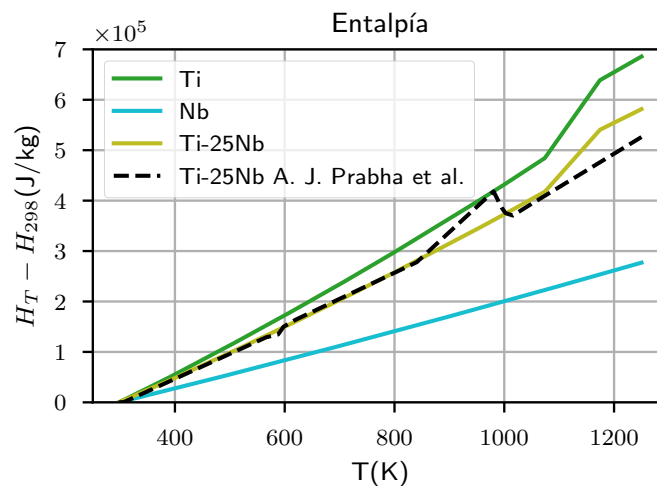


Figura 5.30: Comparación de entalpía estimada con entalpía experimental de Prabha et al., 2011, para Ti25Nb(15 % at. Nb)

Se observa que la entalpía estimada aproxima correctamente la entalpía real. En las únicas zonas en las que se comete un error apreciable es en los rangos de temperatura correspondientes a transformaciones de fases metalúrgicas, las cuáles no pueden ser correctamente predichas mediante este método. Sin embargo, ya que este método parece estimar la tendencia general de las curvas de las propiedades de forma correcta, se tomó como válido y se usó en este trabajo. Las propiedades físicas de los materiales utilizados: Ti-10Nb, Ti-35Nb y Ti-40Nb se incluyen en el Apéndice A.

El procesado consiste en una serie de nueve pasadas con un solape del 50 % entre pasadas consecutivas. Entre cada pasada existe un tiempo de espera de 30 s. Se realizó una simulación de una pasada y se comprobó que el tiempo de espera utilizado entre pasadas es suficiente como para que la probeta enfríe a temperatura ambiente en ese lapso de tiempo. Esto permite realizar la simulación de una sola pasada en lugar de nueve, ya que cada pasada parte de condiciones iniciales correspondientes a temperatura ambiente. Para obtener el ciclo térmico sufrido por un punto debido a las ocho pasadas posteriores, se suma el campo térmico obtenido para una pasada, pero desplazado la distancia de solape entre pasadas. Al efectuar esta simplificación se asumió que la pieza es lo suficientemente grande como para que los efectos de borde tengan una influencia pequeña y que estamos interesados fundamentalmente en los resultados en la zona refundida. Para obtener resultados precisos en las inmediaciones de la zona afecta térmica se malló adaptativamente la pieza. Se refinó la malla a lo largo de la trayectoria del haz láser en una zona tal que los elementos refinados cubren el área afectada térmicamente, como se muestra en la figura 5.31. De esta forma es posible usar un tamaño de elemento pequeño que permite resolver correctamente la carga láser y los fuertes gradientes térmicos encontrados en su zona de actuación sin necesidad de reducir el tamaño global de los elementos en el resto de la pieza. Esto afecta de forma positiva a los tiempos de ejecución de las simulaciones.

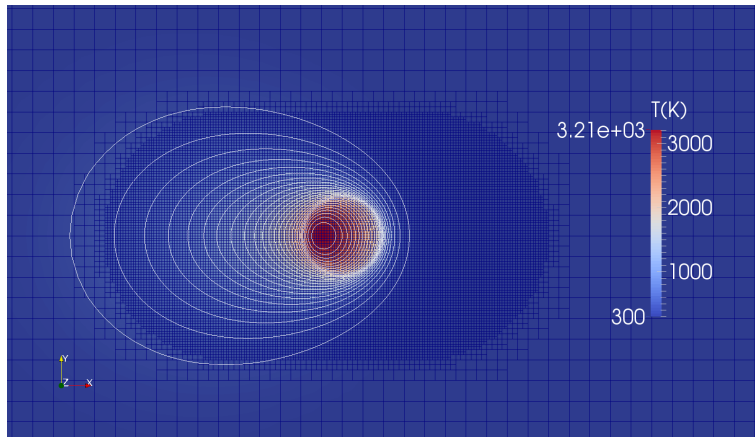


Figura 5.31: Malla usada en las simulaciones e isotermas de temperaturas. Las isotermas comienzan a temperaturas ambiente e indican saltos de 100 K.

En la figura 5.32 se muestran las curvas de temperatura para un punto de la probeta situado en la superficie de la pieza y en el eje de desplazamiento del haz láser para las diferentes aleaciones. En cada gráfica se muestran las curvas de temperatura correspondientes a las diferentes pasadas. Aunque las pasadas se realizan secuencialmente, se han condensado en el origen de tiempos para una mejor presentación. Las

temperaturas máximas se alcanzan en la primera pasada, cuando la trayectoria del haz láser transcurre sobre el punto estudiado. A medida que las pasadas del haz láser se alejan, la influencia en la temperatura disminuye y el punto alcanza temperaturas menores.

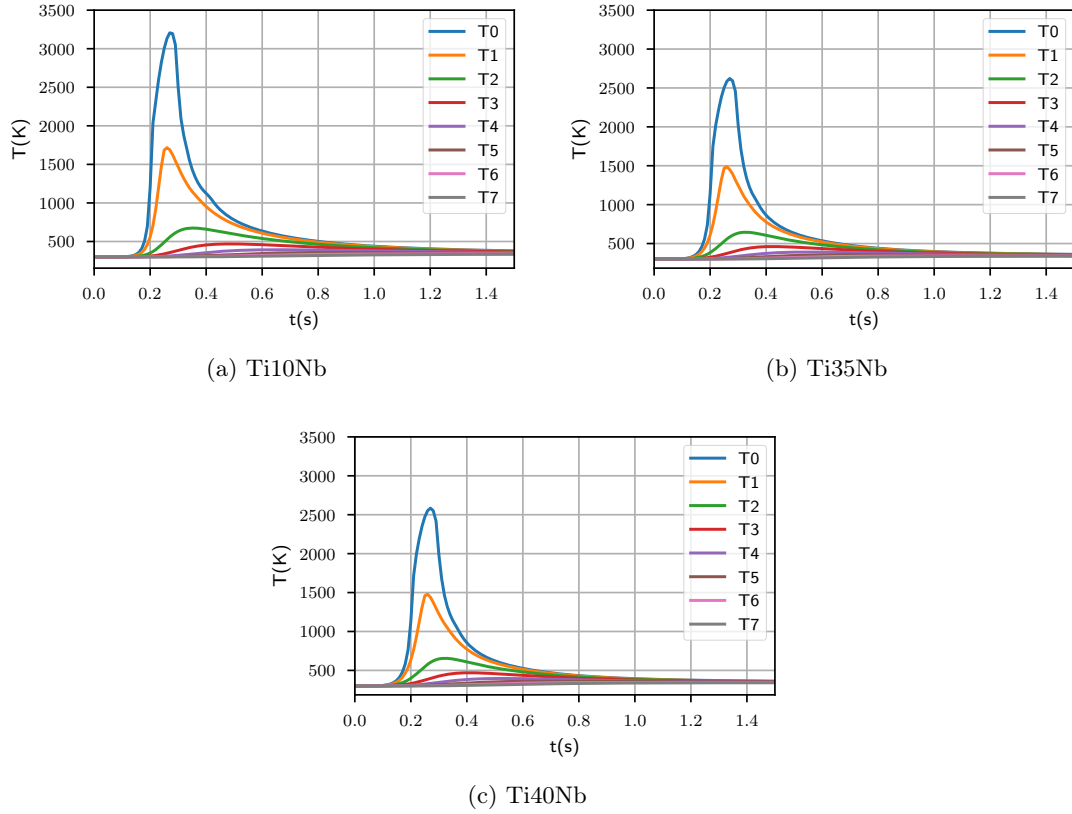


Figura 5.32: Evolución de la temperatura de un punto en el eje de desplazamiento del haz láser y en la superficie de la probeta. Todas las curvas están referidas al mismo punto. Cada curva TX denota la temperatura causada sobre el punto debida a la pasada X.

Las temperaturas máximas alcanzadas son menores conforme se incrementa el contenido en Nb en la aleación. Si se analizan las propiedades físicas utilizadas para las diferentes composiciones, se deduce que este efecto es causado por el aumento en densidad de la aleación y sobre todo por el aumento de la conductividad causado por el Nb. El aumento de la conductividad mejora la disipación del calor absorbido y por lo tanto provoca la reducción de las temperaturas máximas alcanzadas.

Según el diagrama de fases del TiNb, mostrado en la figura 2.5, las temperaturas de fusión aproximadas para las composiciones utilizadas son $T_l = 1965$ K, 2045 K, 2072 K para Ti-10Nb, Ti-35Nb y Ti-40Nb respectivamente. En la figura 5.33 se superponen cortes transversales procedentes de las simulaciones y de las piezas procesadas experimentalmente. Se observa que las zonas fundidas reales y las simuladas concuerdan satisfactoriamente. En las simulaciones, a medida que aumenta el contenido en Nb, se obtienen zonas fundidas más pequeñas, lo cual concuerda con lo explicado anteriormente. En las probetas reales la disminución del volumen fundido conforme aumenta el contenido en Nb es menor. Es probable que este error esté causado por no considerar

el movimiento del material fundido y su efecto en la transferencia de calor. La transferencia de calor por convección de fluido puede modificar la forma de las isoterma si su contribución al intercambio de calor es importante.

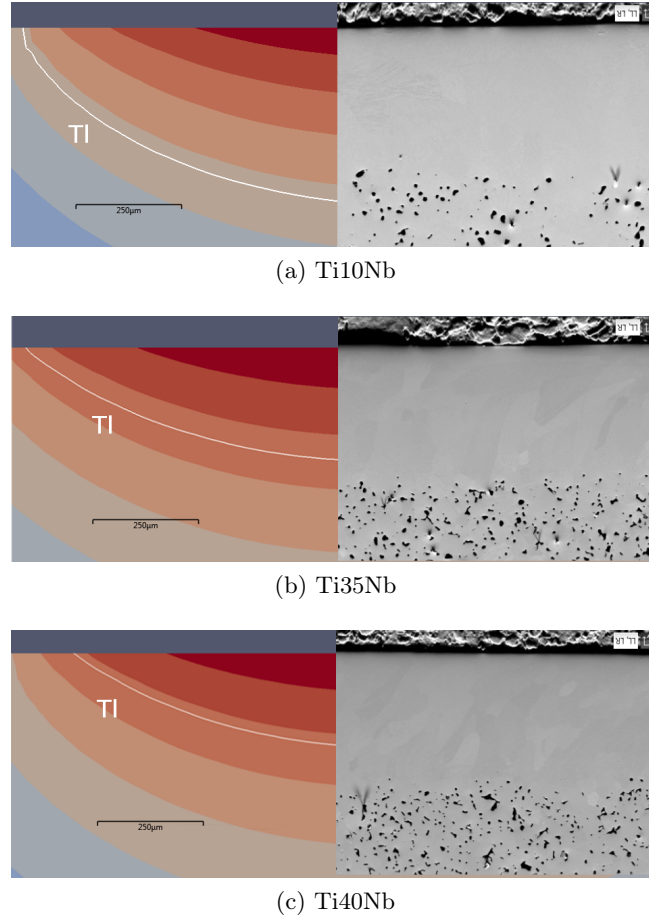


Figura 5.33: Comparación de las zonas fundidas en los experimentos y calculadas numéricamente para las refusiones de TiNb.

El cálculo de fases se efectuó según la metodología expuesta en el apartado 4.3. En la figura 5.34 se muestran los resultados de los cálculos de fases de las refusiones de las probetas TiNb correspondientes a las curvas de temperatura presentadas en la figura 5.32. El punto está situado en la superficie superior de la probeta. En la tabla 5.9 se muestran los porcentajes de fases resultantes al final del procesado. Los resultados de la simulación muestran un buen acuerdo con los valores experimentales obtenidos mediante EBSD de la tabla 5.6. En la aleación Ti10Nb, la microestructura está formada casi completamente por martensita α' debido al bajo contenido en Nb y las altas velocidades de enfriamiento características del proceso láser. Tanto la simulación (12.79 % β , 0.32 % α , 86.89 % martensita) como el experimento (0.16 % β , 97.17 % α/α' , 2.67 % α'') soportan este hecho. Sin embargo, la simulación sobreestima la cantidad de fase beta existente probablemente debido a incertezas en los datos del diagrama de equilibrio. Como ya se ha comentado, en el análisis EBSD las fases α y α' aparecen como la misma fase ya que ambas poseen la misma estructura hexagonal. La probeta compuesta por Ti35Nb presenta una mezcla de fases β y martensítica. Los porcentajes de la simulación (69.74 % β , 0.0 % α , 30.26 % martensita) son muy simila-

res a los del experimento (69.71 % β , 1.02 % α/α' , 29.27 % α''). La martensita en este caso se identifica como α'' según los resultados experimentales. En ambas probetas los sucesivos ciclos de calentamiento y enfriamiento producen transformaciones hacia beta en las etapas de calentamiento y hacia martensita en las etapa de enfriamiento. Por último, en la probeta de Ti40Nb, la aleación resultante está compuesta casi completamente por fase beta. Esto se produce debido a la inhibición de transformación martensítica al aumentar el contenido en Nb. Solo permanece una fracción alfa residual producto de la transformación difusiva β a α durante el enfriamiento y un pequeño porcentaje de martensita probablemente debido a inhomogeneidades locales que causan escasez de Nb. Los porcentajes resultantes de la simulación (96.97 % β , 3.03 % α , 30.26 % martensita) y los del experimento (96.45 % β , 0.03 % α/α' , 3.52 % α'') concuerdan correctamente en la cantidad de fase beta obtenida. Como en el primer caso la predicción de la fracción residual de equilibrio es incorrecta, probablemente debido a las mismas causas.

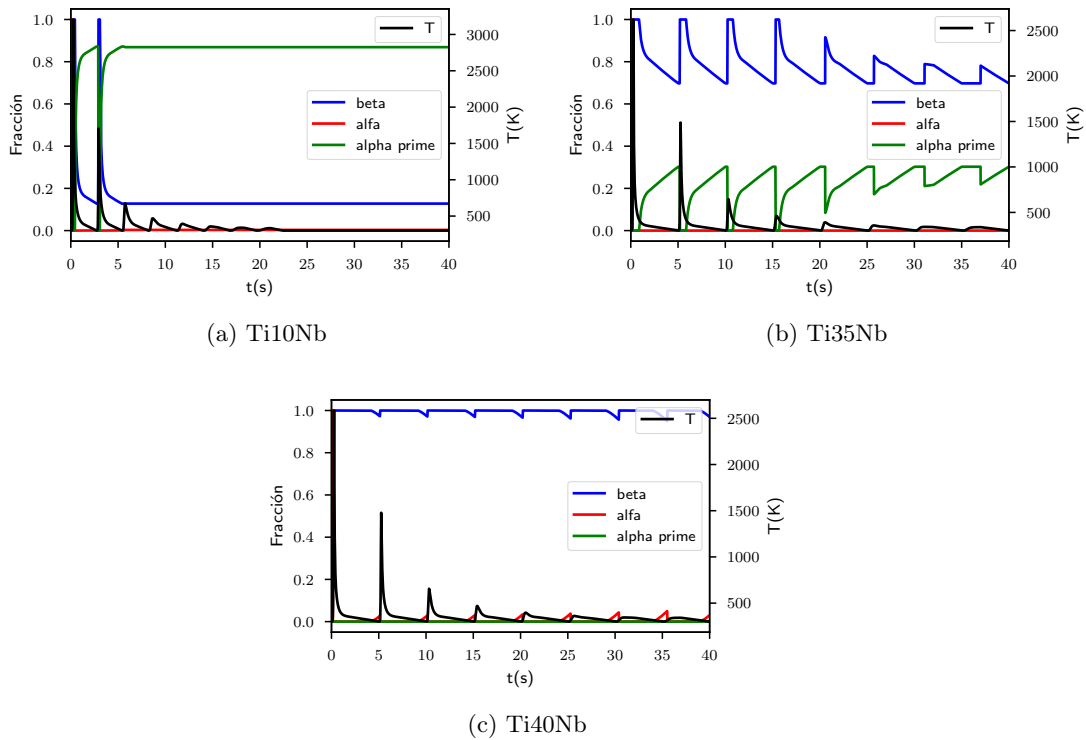


Figura 5.34: Cálculo de fases metalúrgicas para las refusiones de TiNb.

Aleación / % fase	Simulación			Experimento		
	β	α	α'/α''	β	α/α'	α''
Ti10Nb	12.79	0.32	86.89	0.16	97.17	2.67
Ti35Nb	69.74	0.0	30.26	69.71	1.02	29.27
Ti40Nb	96.97	3.03	0.0	96.45	0.03	3.52

Tabla 5.9: Porcentajes de fases para las refusiones de TiNb calculadas mediante mediante las simulaciones.

5.2.4. Conclusiones

En este trabajo se utilizaron dos tipos de procesamiento láser para obtener aleaciones de TiNb. Por un lado se refundieron mediante láser probetas de TiNb de diferentes composiciones obtenidas mediante métodos pulvimetalúrgicos. El procesamiento láser permitió cerrar completamente la porosidad existente en el material en todos los casos, obteniéndose zonas refundidas totalmente densas. Las capas refundidas tuvieron una profundidad uniforme gracias al solape utilizado y la distribución de los elementos fue homogénea en toda su extensión. En cuanto a la distribución de fases en la probeta de Ti10Nb se obtuvo fase martensítica como se esperaba, debido al bajo contenido en Nb y a las grandes velocidades de enfriamiento del proceso. Las altas velocidades de enfriamiento permitieron estabilizar la fase beta a temperatura ambiente en las aleaciones de mayor contenido en Nb: Ti35Nb y Ti40Nb. La forma de grano se transformó de forma equiaxial a forma elongada en las zonas afectadas térmicamente. Los granos se alinearon con la dirección de los gradientes térmicos.

Por otro lado se generaron aleaciones de TiNb directamente in-situ mediante DED basada en láser. El aporte de material se realizó a partir de polvos elementales de Ti y Nb mezclados directamente durante el procesamiento láser. El objetivo era fabricar dos aleaciones con diferente composición: Ti25Nb y Ti45Nb. Con el sistema de procesamiento láser desarrollado se logró fabricar aleaciones con la composición objetivo. La distribución elemental fue homogénea y continua en toda la extensión de las muestras. Durante la inspección metalográfica se observaron partículas de Nb sin fundir, probablemente a causa de una deficiencia de la energía láser aplicada. La distribución de fases consistió en una mezcla de martensita y beta para la aleación Ti25Nb y en únicamente beta para la aleación Ti45Nb. Estos resultados concuerdan con los resultados de la refusión y con las predicciones teóricas esperables.

El modelo térmico-metalúrgico desarrollado se aplicó sobre los experimentos de refusión. Las simulaciones aproximaron aceptablemente bien el espesor de las zonas refundidas obtenidas en los experimentos. El modelo metalúrgico predijo adecuadamente las transformaciones ocasionadas durante el proceso. Los porcentajes de fase finales calculados coincidieron a grandes rasgos con los valores medidos experimentalmente.

5.3. Oxidación de Ti

La oxidación de metales mediante láser presenta numerosos problemas debido a que los resultados obtenidos son muy sensibles a las condiciones experimentales utilizadas. Cambios pequeños en los parámetros de procesamiento pueden causar cambios muy acusados en el grosor y en el color de la capa de óxido obtenida. Como se apuntaba en el apartado de Antecedentes, los estudios de obtención de óxidos generalmente corresponden a láseres pulsados. Aquí se aborda con un láser de alta potencia en modo continuo, poco o raramente estudiado. Como en el caso pulsado se esperan problemas de repetibilidad y uniformidad de la capa de óxido generada. Así que se tratará de determinar la estrategia más correcta para el procesamiento y las principales características del óxido formado. Finalmente se validará el modelo desarrollado con los resultados obtenidos experimentalmente.

5.3.1. Optimización del procesado láser

En este trabajo se oxidaron probetas de CP Ti en aire mediante un laser de Nd:YAG continuo. Las áreas escaneadas fueron irradiadas utilizando líneas paralelas. Las muestras fueron pulidas a $1\text{ }\mu\text{m}$ y limpiadas anteriormente al procesado láser. Se testearon diferentes parámetros de procesado: potencia del láser, velocidad de escaneo, diámetro de spot y distancia entre líneas para obtener diferentes resultados de oxidación.

El espesor del óxido depende del ciclo térmico experimentado por la superficie de la muestra tratada. Al utilizar un láser continuo, el proceso térmico es mucho menos localizado que con un láser pulsado, lo cual hace más difícil conseguir un color homogéneo a lo largo de la superficie tratada. Por este motivo se eligió un tamaño de spot pequeño, de $w=0.5\text{ mm}$ en la superficie de la pieza, para así conseguir una zona afectada térmicamente lo más pequeña posible. Para obtener un color uniforme, el sustrato no puede sobrecalentarse. En pruebas realizadas utilizando potencias altas o velocidades bajas se produjo sobrecalentamiento, como se muestra en la figura 5.35.

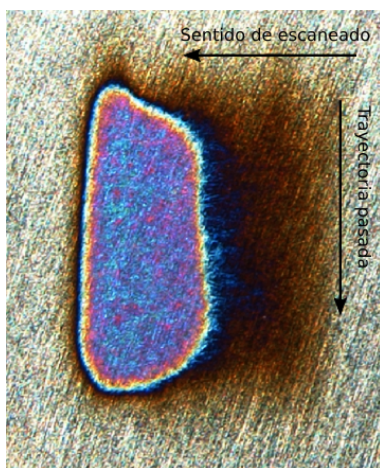


Figura 5.35: Sobrecalentamiento de la pieza durante la oxidación.

Al comenzar a procesar el área, en líneas verticales y de derecha a izquierda, la tonalidad obtenida es dorada y homogénea en toda la extensión. Sin embargo, a medida que el material no es capaz de evacuar el calor generado por las pasadas previas, el color se transforma paulatinamente y adquiere una tonalidad azulada y violeta. Si se observa el área de derecha a izquierda, es claro que la longitud del área azulada aumenta en extensión a medida que la pieza se calienta, hasta finalmente cubrir la extensión total del área. Para evitar esta situación, el ciclo térmico obtenido en cada pasada del haz láser debe de ser similar, sin que se produzca un aumento global en la temperatura. Existen varias posibles soluciones a este problema. Una posible solución consistiría en utilizar los mismos parámetros que han llevado al sobrecalentamiento, pero introduciendo un tiempo de espera entre cada pasada láser, para darle tiempo al material a enfriar. Esta solución tiene el inconveniente de que aumentaría en gran medida el tiempo de procesado. La solución que se ha escogido en este trabajo consiste en emplear una velocidad del haz láser elevada, $v = 300\text{ mm/s}$ y una potencia láser baja, $P = 210\text{ W}$. Estos parámetros disminuyen en gran medida la irradiancia sobre la pieza y el tiempo de interacción con el láser, lo cual evita el calentamiento excesivo de la pieza. En una situación ideal, se observó que podría ser conveniente disminuir la

potencia aún más, pero esto no fue posible en nuestro caso ya que potencia fijada ya está próxima a la potencia mínima del sistema láser utilizado (110 W).

En este trabajo, el método elegido para obtener distintos colores de óxido, ha consistido en variar la distancia entre sucesivas pasadas del haz láser. Esta estrategia no es muy común en la bibliografía, ya que lo más habitual es variar los parámetros de potencia, velocidad y número de pasadas. Probablemente esto es así porque la mayor parte de estudios se llevan a cabo con láseres pulsados. Se escogió este método, en vez de regular la potencia y la velocidad del láser, porque para el caso de nuestro sistema permite obtener unos resultados mucho más controlables. Ya que los cambios en el color del óxido son causados por variaciones del espesor del orden de unos pocos nanómetros, es difícil, con un láser continuo industrial, encontrar las combinaciones correctas de potencia y velocidad para producir la paleta de colores completa del óxido de titanio. En cambio, si se fija un par de valores potencia/velocidad, y bajo la hipótesis de que para esos valores el campo térmico es el mismo para cada línea escaneada, un incremento o disminución de la distancia entre líneas causará un desplazamiento en la barra de colores de la figura 4.17. Por lo tanto, una vez que se ha escogido un par potencia/velocidad adecuado, el resto de colores de la paleta se puede obtener fácilmente utilizando este método.

Este método se aplicó sobre seis zonas rectangulares de una probeta de CP Ti de dimensiones 15x15x3 mm. Para realizar el procesamiento se emplearon los parámetros que aparecen la tabla 5.10. En la figura 5.36 se muestra el esquema de procesamiento. En cada área rectangular a procesar se mantiene la distancia entre líneas d constante. Se utiliza una distancia entre líneas diferente en cada zona a procesar, variándola entre 100 μm y 50 μm en decrementos de 10 μm desde el área situado más a la izquierda al situado más a la derecha.

Parámetros del proceso de oxidación	
Potencia láser	210 W
Velocidad escaneado	300 mm/s
Diámetro spot	0.5 mm
Distancia entre líneas	100-50 (μm)

Tabla 5.10: Parámetros de procesamiento para la oxidación.

5.3.2. Caracterización de las muestras

En la figura 5.37 se muestran los resultados del procesamiento. Si se comparan los colores obtenidos en la muestra con la barra de colores de la figura 4.17, se deduce que se están barriendo los espesores comprendidos en el rango 30 - 125 nm. Este es el rango utilizado normalmente para colorear el titanio porque los colores correspondientes a capas más gruesas, es decir, hacia la derecha en la barra de colores, tienden a ser menos monocromáticos. A medida que se disminuye la distancia entre líneas, es decir hacia la derecha en la figura 5.37, la fluencia láser acumulada en la superficie es mayor y por lo tanto se obtienen espesores de óxido mayores, con los colores moviéndose hacia la derecha en la barra de colores.

Se analizaron las muestras mediante difracción de rayos X para determinar los óxidos presentes en la superficie. En el estudio se analizó todo el área de la probeta,

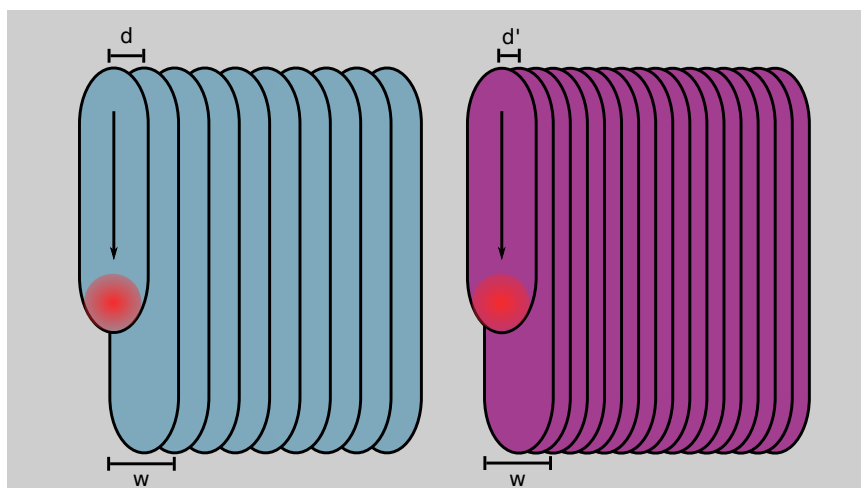


Figura 5.36: Esquema del procesamiento láser para la oxidación. El haz láser con diámetro de spot w sigue trayectorias paralelas sucesivas con distancias entre pasadas d y d' . El color del óxido varía en función de la distancia utilizada.

tanto la zona oxidada como la zona de titanio puro ya que el equipo disponible no permite analizar zonas de menor tamaño. Para obtener una mayor proporción de zona oxidada en el análisis se procesó otra muestra con idénticos parámetros a los utilizados anteriormente pero con una zona oxidada única de mayor tamaño. Esta probeta se muestra en la figura 5.38.

El equipo de XRD utilizado posee el inconveniente de que emite haces perpendiculares a la superficie de la probeta, lo que causa una mayor penetración en el interior del material y la consecuente contaminación de los resultados debido a la presencia del Ti del sustrato. Para reducir este problema se utilizaron posiciones del detector del sistema de difracción correspondientes a ángulos entre 20° y 30° . En esta ventana no existen picos del Ti, por lo que es posible observar los óxidos existentes en la muestra. En la figura 5.39 se muestra el difractograma resultante del análisis. En 25.4° aparece el pico del TiO_2 correspondiente a la Anatasa. El pico del TiO_2 para el Rutilo correspondiente al ángulo 27.294° no aparece en el patrón o está desplazado debido a deformaciones de la red cristalina, por lo que es probable que este óxido no este presente en la muestra. El conjunto de picos en la zona próxima a 29° puede corresponder a Ti_6O_{11} y a otros óxidos no estequiométricos. La presencia de óxidos inestables y la ausencia de rutilo probablemente está causado por las condiciones altamente transitorias del proceso. La anatasa es un mineral metaestable que sufre una transformación a rutilo cuando se somete a altas temperaturas. Las temperaturas alcanzadas en el proceso son a priori suficientes para que se produzca esta transformación. Sin embargo, las velocidades de escaneo láser utilizadas en los experimentos fueron muy elevadas, lo que provoca que la ventana de tiempo durante la que la pieza está sometida a temperaturas elevadas sea muy pequeña. Ya que la transformación entre los minerales es un proceso cinético dependiente del tiempo, es posible que la ventana de tiempo disponible no haya sido suficiente para que se lleve a cabo. Además, es posible que la rapidez del proceso limite la cantidad de Oxígeno difundido en el material, lo que podría ayudar a explicar la presencia de óxidos estequiométricos con menor contenido en Oxígeno. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por Del Pino et al. [235]. Dicho autor estudió



Figura 5.37: Probeta CP Ti con áreas oxidadas. La distancia entre líneas varía entre 100 μm y 50 μm , en decrementos de 10 μm de izquierda a derecha.

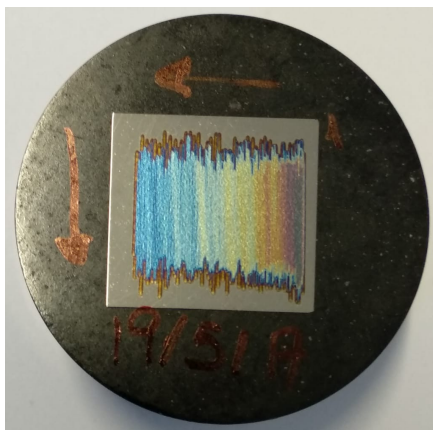


Figura 5.38: Probeta CP Ti con áreas oxidada para el análisis XRD. La distancia entre líneas varía entre 100 μm y 50 μm , en decrementos de 10 μm de izquierda a derecha.

la oxidación del Ti mediante un láser continuo a diferentes velocidades. En el estudio solo se encontró rutilo para las velocidades más bajas, mientras que para velocidades altas primaban compuestos ricos en Titanio (Ti_2O) y óxidos pocos cristalinos. El razonamiento propuesto en dicho estudio es similar al que se expone en este trabajo: insuficiente difusión de oxígeno para la formación de los óxidos cuando el proceso láser es más rápido. En todo caso la validez del análisis realizado en este trabajo es limitado, ya que el equipo no es adecuado. El área del análisis podría haber incluido parte de la resina, por lo que serían necesarios análisis más específicos de microdifracción para descartar la contaminación de los resultados. Además, sería interesante realizar el análisis de difracción mediante un equipo que emplee rayos con una incidencia más rasante sobre la probeta. Esto permitiría analizar únicamente las inmediaciones de la superficie de la muestra, minimizando la penetración de los rayos en el material de base.

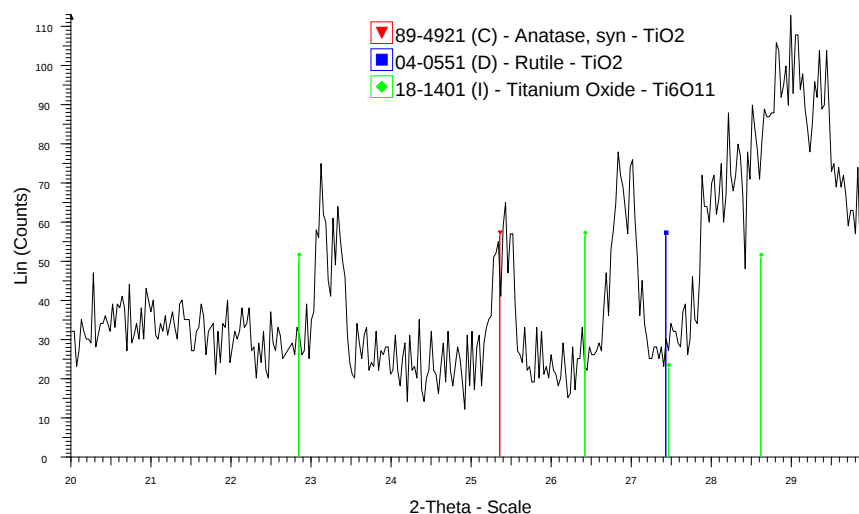


Figura 5.39: Difractograma XRD correspondiente a las probetas de Ti oxidadas

5.3.3. Evaluación del modelo de oxidación

Se llevaron a cabo simulaciones replicando los parámetros de procesamiento utilizados en los experimentos siguiendo el modelo de oxidación térmico descrito en el apartado de Metodología Numérica. En las simulaciones se redujo la longitud de las líneas respecto a los experimentos para disminuir el tiempo de cálculo. Sin embargo, debido a la rapidez del proceso, esta simplificación no afecta a los resultados. La absorptividad del material es superior en la zona oxidada. Como simplificación, se supuso que el óxido estaba enteramente compuesto de TiO_2 y se usó el valor para la absorptividad de una lámina de ese material ($a=0.65$). En las zonas no oxidadas se utilizó la absorptividad del Ti ($a=0.3$). Los resultados de la simulación se muestran en la figura 5.40. Como se puede observar, los colores obtenidos en la simulación (imagen derecha) concuerdan correctamente con los resultados experimentales (imagen izquierda). El modelo permite analizar cómo es el desarrollo de la capa de óxido y comprender mejor sus características. En la figura 5.41 se muestran la curva de temperatura y de crecimiento de óxido experimentado por un punto de la superficie de la probeta con distancia entre pasadas igual a $60\ \mu m$. Los ciclos con picos de temperatura más alta corresponden a las pasadas más cercanas al punto analizado.

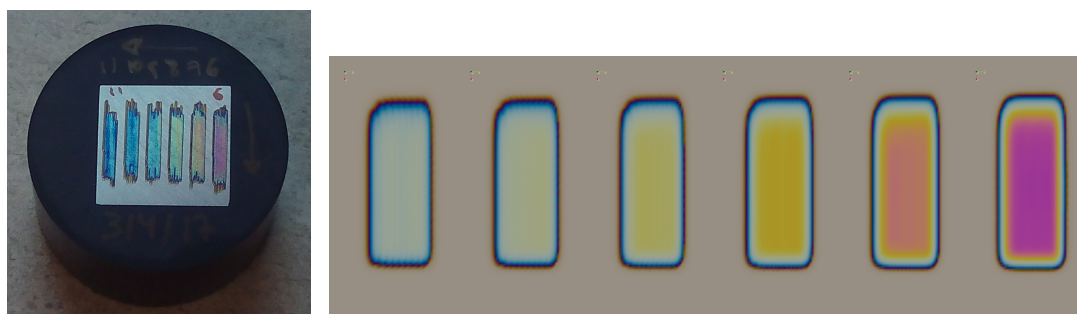


Figura 5.40: Resultados de la simulación de oxidación y probeta experimental. Izquierda: probeta Ti oxidada. Derecha: resultado de la simulación.

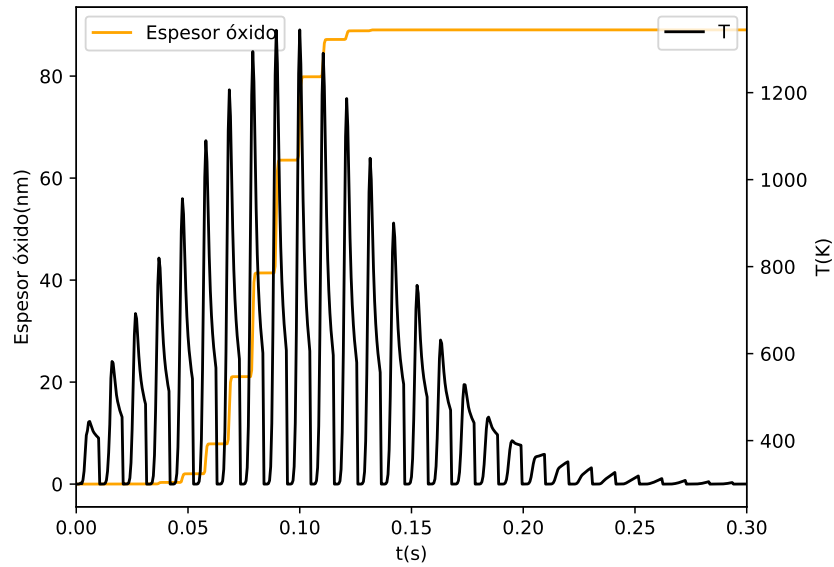


Figura 5.41: Curva de temperatura y crecimiento de óxido en un punto de la superficie correspondiente a la simulación con distancia entre pasadas láser igual a $60\text{ }\mu\text{m}$.

Como se puede observar, el crecimiento de óxido solo se produce cuando la temperatura en el punto es superior al rango de 800-900 K. El perfil de crecimiento de óxido sigue una ley parabólica de acuerdo con las ecuaciones utilizadas para simular su evolución.

En la figura 5.42 se muestran imágenes de las áreas procesadas obtenidas mediante microscopio óptico. En estas imágenes, se pueden distinguir claramente pares de líneas con colores alternantes. No es posible observar este fenómeno a simple vista, sin magnificar la imagen, ya que como la distancia entre líneas es muy pequeña, el ojo humano entremezcla los colores y los detecta como un color único.

La presencia del patrón de colores alternantes puede ser debido a que la absorción del láser no es la misma en el Titanio que en el óxido, lo que provoca que la energía absorbida a lo largo de la capa no sea uniforme.

Al cambiar el solape entre las pasadas del láser, se obtienen distintos patrones de absorción de energía en la superficie, lo que produce diferentes pares de colores alternantes. En la figura 5.43 se muestran las intensidades de los colores a lo largo de una línea perpendicular a las pasadas láser correspondientes a las áreas procesadas de la figura 5.42. De estas imágenes se deduce que el periodo de las curvas es coincidente con la distancia entre pasadas láseres adyacentes. Cuando se reduce la distancia entre pasadas, la diferencia entre colores consecutivos se vuelve menor y no es posible distinguir claramente los picos y los valles en la curva.

Se puede explicar mejor la presencia de colores alternantes mediante las gráficas de la figura 5.44. En ella se muestran curvas correspondientes a una serie de haces láser consecutivos (curvas de colores). Cada curva representa la absorción de energía en el material en una sección transversal del haz. Cada haz está compuesto por dos zonas con distinta absorción. Por un lado existe una zona de alta absorción, lo que corresponde

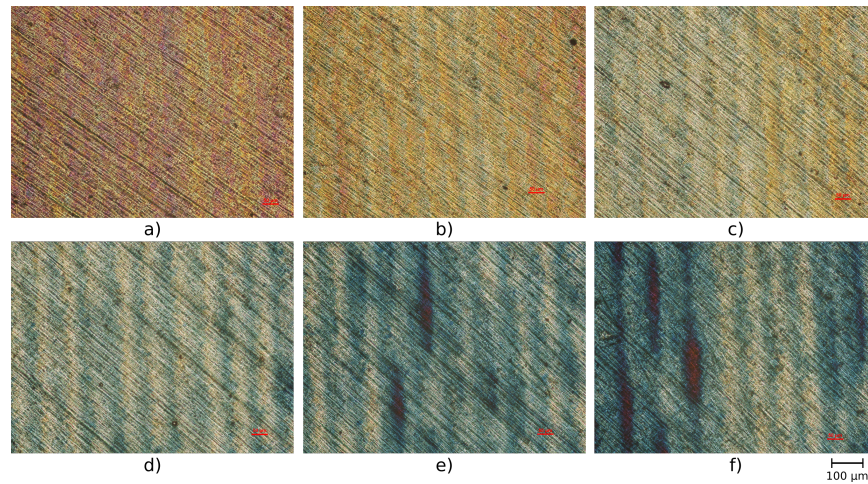


Figura 5.42: Imágenes al microscopio óptico de las áreas irradiadas. La distancia entre pasadas láser es: (a) 50 μm ; (b) 60 μm ; (c) 70 μm ; (d) 80 μm ; (e) 90 μm ; (f) 100 μm .

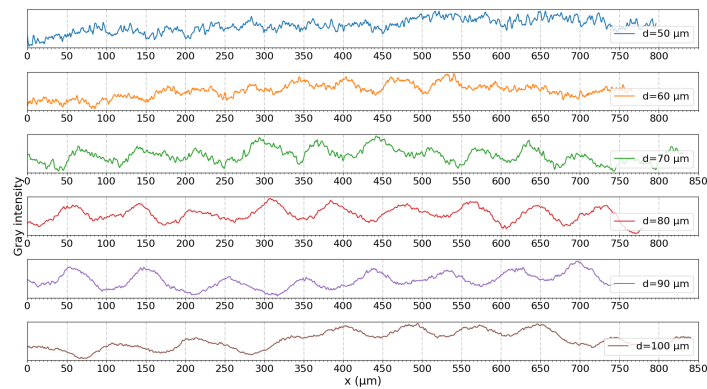


Figura 5.43: Intensidad en escala de grises de las áreas irradiadas

a la zona en la que el haz láser anterior ha creado óxido. Y por otra lado una zona de baja absorción, en la cual el haz interactúa con el titanio puro del sustrato. La línea negra de la figura 5.44 representa la suma de la energía absorbida para todos los haces. Como se puede observar, la superposición de los haces individuales genera un patrón en forma de diente de sierra similar a los patrones expuestos en las imágenes de microscopía de las zonas oxidadas. Además, en el extremo inicial y final de la zona irradiada el valor de la energía absorbida es menor, ya que la primera y la última pasada del láser poseen una zona afectada únicamente por una pasada. Esto es consistente con las macrografías de la probeta oxidada, donde se observa que las zonas oxidadas poseen contornos con un óxido de diferente color. El color de esta interfaz corresponde a una capa de óxido de menor grosor que la del interior de la zona oxidada, lo cual concuerda con la hipótesis de que ahí la energía suministrada al material es menor.

El patrón de colores aparece también en las simulaciones, si la malla utilizada es suficientemente fina como para resolver la distancia de solape entre líneas. Esto

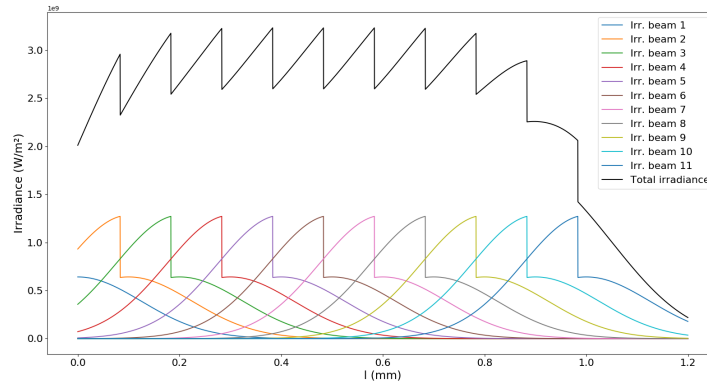


Figura 5.44: Patrón de absorción láser.

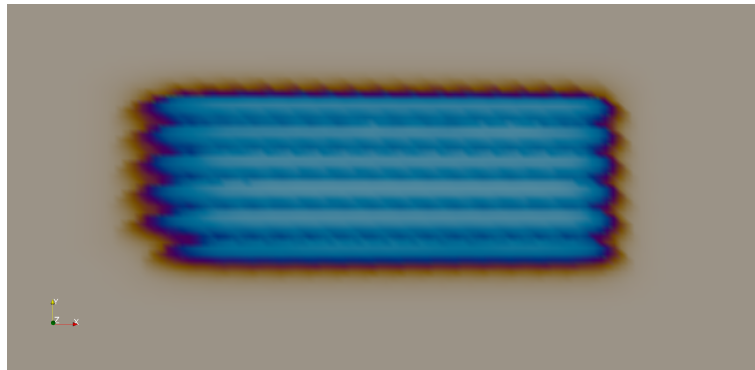


Figura 5.45: Simulación con bandas de colores alternantes.

se muestra en la figura 5.45, donde se ha simulado el proceso para una distancia entre líneas de $d = 150 \mu\text{m}$. Se observa que la capa se compone de zonas de alta y baja fluencia, similar a lo observado en las imágenes del microscopio. La simulación reproduce correctamente también el color obtenido en el contorno de la zona oxidada.

5.3.4. Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que mediante oxidación de Titanio con un láser continuo se pueden producir colores análogos a los obtenidos con láseres pulsados. Para suplir las desventajas derivadas de utilizar este tipo de láser, fue necesario utilizar una estrategia de separación de pasadas para obtener zonas oxidadas con distintos colores. El color obtenido de esta forma se debe a la interferencia de bandas de distinto espesor de óxido y color, que pueden ser observadas en el microscopio pero no a simple vista. El modelo desarrollado reproduce de forma satisfactoria las observaciones realizadas sobre las muestras experimentales y permite validar las hipótesis planteadas acerca de los efectos que el tratamiento láser posee sobre la superficie.

Capítulo 6

Conclusiones

Los métodos de fabricación basados en tecnología láser con titanio puro comercial generalmente emplean polvo esférico atomizado por gas debido a su buena fluidibilidad. El uso de granos irregulares, como los asociados a polvos provenientes de esponja de titanio, es raramente reportado a pesar de estar disponible en la mayoría de suministradores a un coste bastante inferior al polvo esférico. En este trabajo se examinó la factibilidad de usar este tipo de polvo en el proceso de láser cladding. Se depositaron capas de Ti sobre sustratos de titanio puro comercial usando polvo irregular y polvo atomizado con gas y se compararon los resultados obtenidos para las mismas condiciones de procesamiento. Se concluyó que la fluidibilidad más pobre del polvo proveniente de esponja se puede aliviar mediante procedimientos simples como el cribado para eliminar las partículas de menor tamaño. Los materiales depositados resultantes fueron equivalentes en términos de los parámetros de procesamiento requeridos, morfología y microestructura. Sin embargo, sí se apreciaron diferencias en la dureza, siendo mayor para las capas de titanio esponja debido a su mayor contenido en oxígeno. La resistencia a la corrosión, examinada en un baño de 3.5 wt % de NaCl a temperatura ambiente, fue significativamente superior para el polvo atomizado por gas. Sin embargo, el comportamiento a la corrosión de las capas de Ti esponja fue similar al de una placa convencional de CP Ti. Los resultados obtenidos permiten concluir que el uso de polvo procedente de esponja de titanio en el proceso de deposición de metales mediante láser es factible y puede ofrecer reducciones de coste interesantes para aplicaciones de recubrimiento, reparación o fabricación aditiva de piezas. Se desarrolló un modelo térmico basado en elementos finitos para simular el proceso de deposición. El modelo se validó contra los experimentos de deposición de Ti y fue capaz de predecir correctamente la geometría aproximada del cordón y la zona fundida y afectada térmicamente.

Se analizó la capacidad del sistema láser para producir aleaciones TiNb mediante dos rutas. Por un lado se estudió el proceso de refusión láser como un proceso complementario a procesos pulvimetalúrgicos y por otro lado se aplicaron técnicas de deposición láser mediante la proyección y mezcla in-situ de polvos de Ti y Nb puros. En ambos casos se examinó la composición elemental y la distribución de fases de los materiales obtenidos y se verificó la aparición de la transición alfa a beta en función del contenido en Nb.

La refusión láser permitió tratar satisfactoriamente las muestras pulvimetalúrgicas. Se obtuvieron capas refundidas con profundidad uniforme y completamente densas, habiendo sido eliminada toda la porosidad existente previamente. La distribución elemental de las capas fue perfectamente homogénea y no se observaron discontinuidades

entre pasadas consecutivas. La distribución de fases de las aleaciones tratadas se ajustó correctamente al diagrama de fases. En la probeta de Ti10Nb se obtuvo fase martensítica, debido al bajo contenido en Nb y a las grandes velocidades de enfriamiento del proceso. Estas velocidades de enfriamiento permitieron estabilizar la fase beta a temperatura ambiente en las aleaciones de mayor contenido en Nb: Ti35Nb y Ti40Nb. La forma de grano se transformó de forma equiaxial a forma elongada en las zonas afectadas térmicamente. Los granos se alinearon con la dirección de los gradientes térmicos.

Se generaron aleaciones de TiNb directamente in-situ mediante DED basada en láser a partir de polvos elementales de Ti y Nb mezclados directamente durante el procesamiento láser. Se fabricaron dos aleaciones con diferente composición: Ti25Nb y Ti45Nb con el fin de obtener distintas distribuciones de fases. En este caso, la composición no estaba prefijada a priori como en el caso pulvimetalúrgico, por lo que la correcta calibración y el ajuste de los parámetros del sistema que permitiesen alcanzar las composiciones objetivos, constituían uno de los principales objetivos del estudio. En el caso de ambas aleaciones se obtuvieron depósitos con las composiciones objetivo. La distribución elemental fue homogénea y continua en toda la extensión de las muestras. Durante la inspección metalográfica se observaron partículas de Nb sin fundir, probablemente a causa de una deficiencia de la energía láser aplicada. Los resultados de fases fueron consecuentes con el diagrama de fases de la aleación. La distribución de fases consistió en una mezcla de martensita y beta para la aleación Ti25Nb y únicamente beta para la aleación Ti45Nb. Estos resultados concuerdan con los resultados de la refusión y con las predicciones teóricas esperables. Además, y en acuerdo con resultados reportados por otros autores, se observó un efecto de refinamiento de grano al aumentar el contenido en Nb de la aleación. Al modelo térmico desarrollado en el trabajo se le acopló un modelo metalúrgico con el objetivo de predecir las distribuciones de fases durante el procesamiento láser en aleaciones de Ti. Este modelo se aplicó a los experimentos de refusión de TiNb. Las simulaciones arrojaron resultados similares a los de los experimentos en cuanto al tamaño de las zonas refundidas. Las cantidades de las fases predichas por el modelo coincidieron a grandes rasgos con las obtenidas experimentalmente.

En este trabajo se realizó oxidación de Titanio mediante un láser continuo. A pesar de que los tratamientos de oxidación se suelen realizar mediante láseres pulsados gracias a su mayor capacidad de control, en este trabajo se ha demostrado la oxidación mediante láseres continuos es también factible. En los tratamientos realizados ha sido posible obtener colores análogos a los obtenidos con láseres pulsados. Para suplir las desventajas derivadas de utilizar este tipo de láser, fue necesario utilizar una estrategia de separación de pasadas para obtener zonas oxidadas con distintos colores. Las muestras obtenidas se analizaron en el microscopio óptico, y se observó que el color obtenido mediante esta estrategia estaba compuesto por bandas micrométricas de colores alternantes, que por interferencia generan el color observado a simple vista. Para simular el proceso de oxidación se implementó un modelo térmico-cinético que calcula la evolución del espesor de óxido y su color en función de la historia térmica del material. El modelo desarrollado fue capaz de predecir correctamente el color obtenido en la oxidación de las muestras experimentales. Además, permitió validar las hipótesis planteadas tras realizar las observaciones experimentales.

Existen numerosos retos y dificultades que deben de ser superados para hacer del Ti un material competitivo en la industria. El desarrollo de nuevas aleaciones con

propiedades mejoradas y tecnologías de obtención, fabricación y procesado de Ti, que satisfagan los actuales y futuros requerimientos de la industria, debe de ser un foco de interés para la comunidad investigadora. En este contexto el láser constituye una herramienta flexible, versátil y efectiva que puede convertirse en una de las bases sobre las que se desarrollen las nuevas tecnologías de procesado del Ti.

Algunos de los resultados del estudio muestran que existen áreas donde es necesario continuar el trabajo realizado. En las deposiciones de TiNb la composición se mantuvo constante durante todo el procesado. El siguiente paso consistiría en controlar la tasa de composición durante el proceso para fabricar piezas con gradiente funcional de material. El primer objetivo sería generar cordones y capas sucesivas con composiciones diferentes. Y el objetivo final consistiría en generar gradientes de composición a lo largo de cada cordón. Una vez probada la capacidad para depositar aleaciones de TiNb in-situ, sería interesante estudiar la posibilidad de depositar otros tipos de aleaciones beta con más de dos elementos. Con el sistema utilizado en este trabajo esto solo sería posible si se premezclasen en la tolva los elementos adicionales, ya que el alimentador de polvo solo posee dos tolvas. Sin embargo, adquiriendo un alimentador más avanzado, el resto del sistema láser junto con la solución de software utilizada, en principio debería de ser capaz de controlar tres o más flujos de polvo. En cuanto al trabajo realizado en oxidación se encontró que el análisis de composición de los óxidos no fue concluyente. Sería necesario emplear un equipo mejor para caracterizar la composición de los óxidos presentes en el material. Posteriormente, se podrían probar diferentes condiciones de procesado y determinar su influencia sobre la composición de los óxidos obtenidos.

Apéndice A

Propiedades aleaciones

A.1. Propiedades CP Ti

Las propiedades físicas del Ti puro presentadas a continuación fueron extraídas de [236].

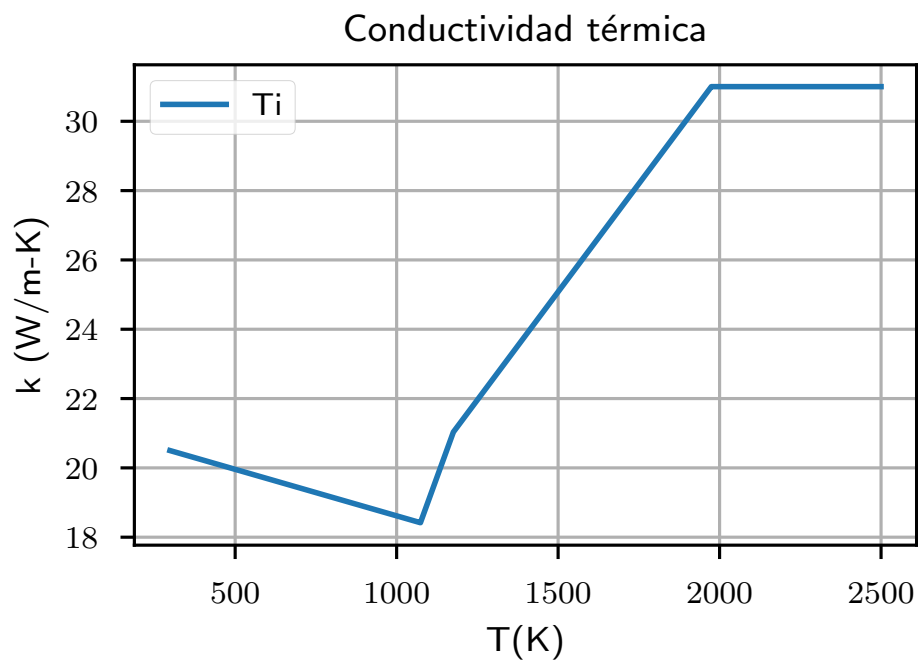


Figura A.1: Conductividad térmica Cp Ti

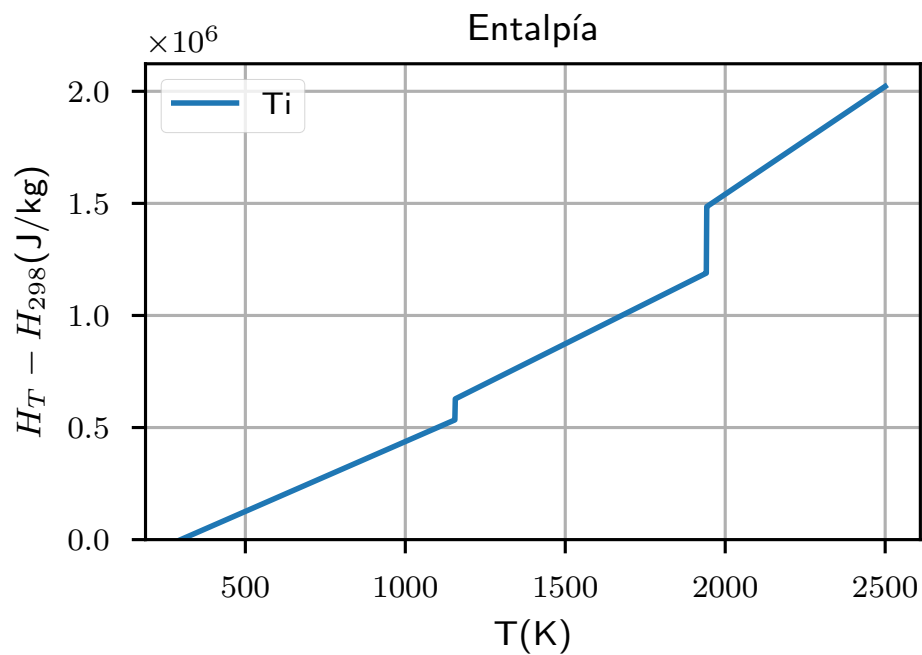


Figura A.2: Entalpía Cp Ti

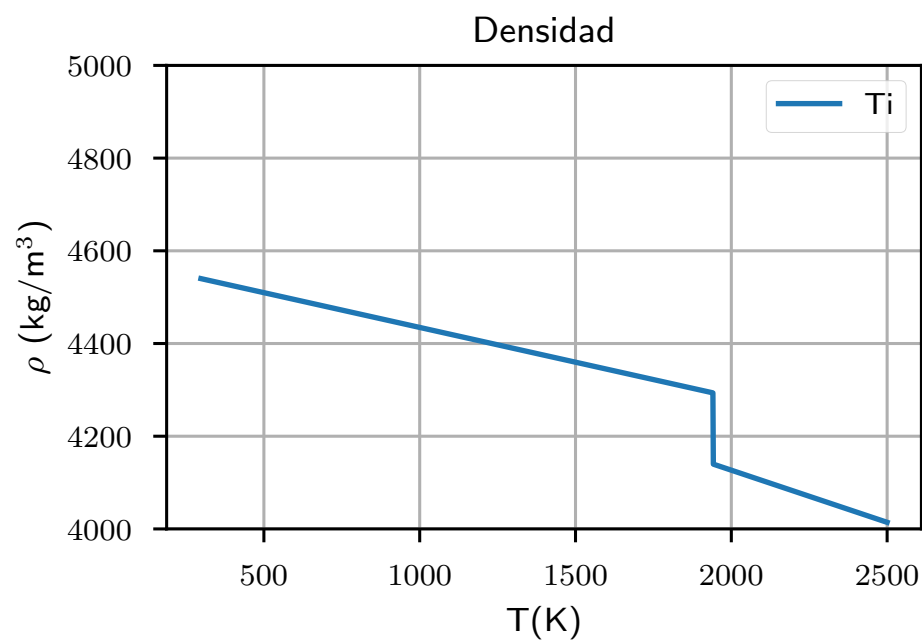


Figura A.3: Densidad CP Ti

A.2. Propiedades TiNb

Las propiedades físicas de la aleación Ti_xNb fueron estimadas a partir de la media ponderada de las propiedades de cada elemento.

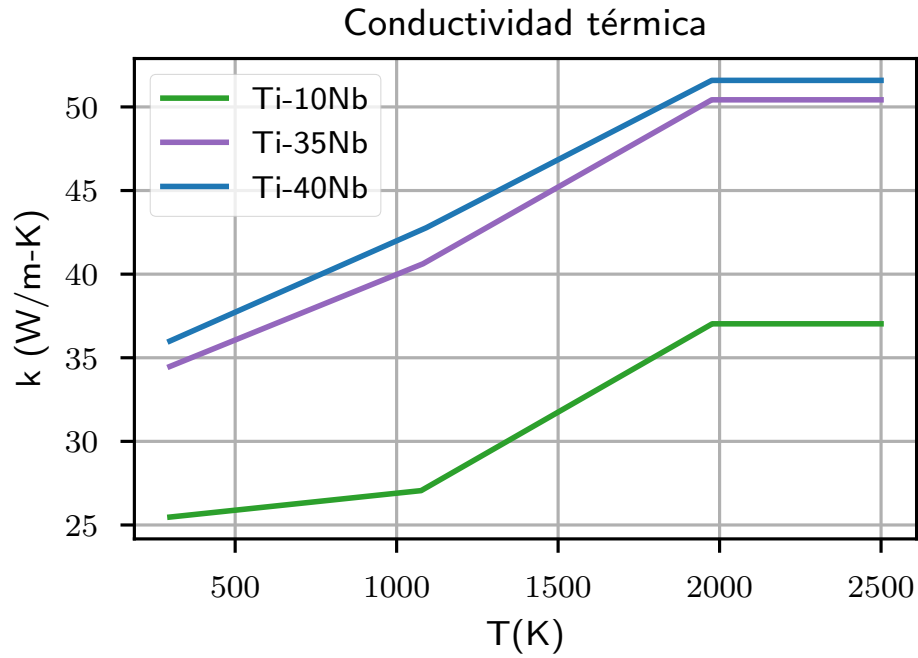


Figura A.4: Conductividad térmica TiNb

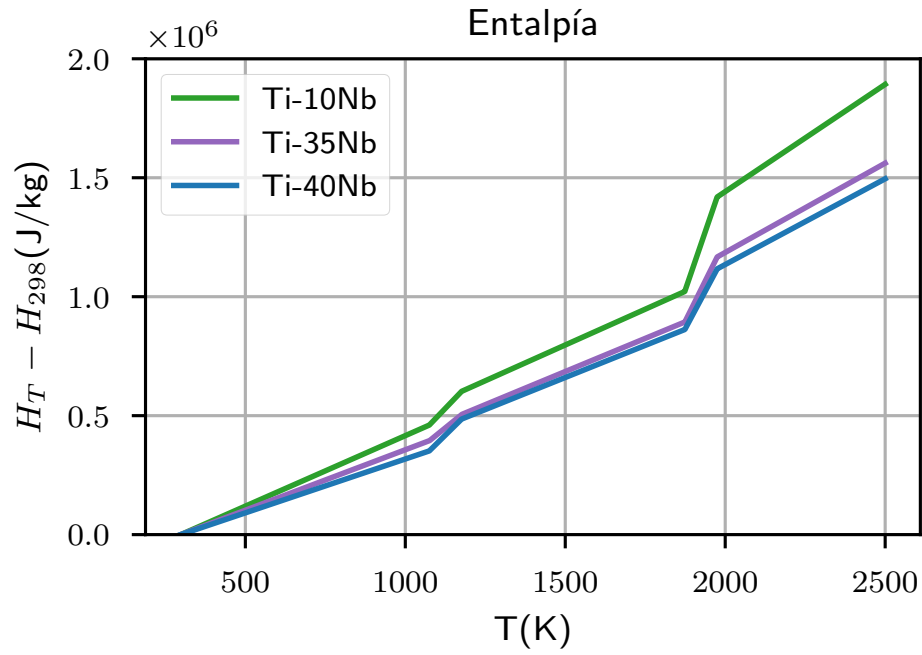


Figura A.5: Entalpía TiNb

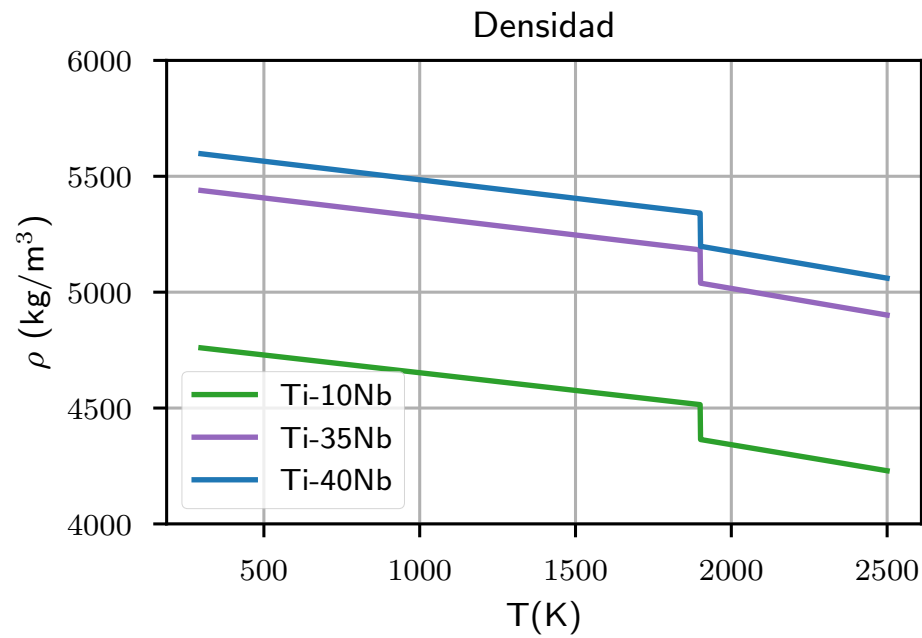


Figura A.6: Densidad TiNb

Apéndice B

Publicaciones relevantes

- Publicación 1: J.M Amado, A. Rodríguez, J.N. Montero, M.J. Tobar, A. Yáñez. A comparison of laser deposition of commercially pure titanium using gas atomized or TI sponge powders. Surface and Coatings Technology, 2019.
- Publicación 2: J.M. Amado, A. Carballo, J.N. Montero, A. Vicente-Escuder, M.J. Tobar, V. Amigo, A. Yáñez. Characterization of TiNb alloys obtained in situ by Laser Metal Deposition. EuroPM Conference 2018.
- Publicación 3: A. Rodríguez, J.N. Montero, J.M. Amado, M.J. Tobar, A. Yáñez. Surface oxidation of Titanium by cw-Nd:YAG laser. Lasers in Manufacturing Conference 2017.



A comparison of laser deposition of commercially pure titanium using gas atomized or Ti sponge powders

J.M. Amado, A. Rodríguez, J.N. Montero, M.J. Tobar*, A. Yáñez

Universidade da Coruña, Escuela Politécnica Superior, Mendizábal s/n, E-15403 Ferrol, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Commercially pure titanium
Titanium sponge powder
DED
Laser cladding
Laser metal deposition

ABSTRACT

In this work, results obtained on the laser metal deposition of commercially pure titanium (CP Ti) using two different Ti powders are presented and compared. Nominal composition of both materials complies with CP Ti standards but they are produced by two different manufacturing routes: gas atomization and sponge fines from the Kroll process. They differ in morphology (spherical and irregular, respectively) and the amount of residual and interstitial elements in their composition. The purpose of the study is to analyze the possible implications of the use of one or the other type of powder on the laser processing characteristics and the final properties of the deposited material. Ti layers were deposited over a conventional CP Ti plate. Under metallographic inspection, both materials showed similar phase composition and microstructure patterns. Measurable differences were though encountered regarding microhardness and corrosion resistance. Hardness of deposited CP Ti from sponge powders is higher than the obtained from gas atomized powders. Its corrosion behavior, evaluated with electrochemical tests in a 3.5 wt% NaCl solution, is poorer but nevertheless comparable to the one displayed by a conventionally manufactured CP Ti plate. Based on the results obtained, the use of sponge powders for laser manufacturing of commercially pure titanium appear as a potential and interesting alternative to the customary spherical atomized powders, particularly when cost savings are of main concern.

1. Introduction

Additive Manufacturing (AM) encompasses many technologies which have been lately classified according to ASTM F2792 standard [1]. A detailed description of their applications and their distinct technological aspects has been given for example by Ian Gibson and David W. Rosen [2]. Among these technologies, Powder based fusion (PBF) and Directed Energy Deposition (DED) are the two most commonly used for additive manufacturing of metallic components [3–6]. Both make use of metallic alloy powders but they differ in the method for powder feeding. In PBF, thermal energy (usually a laser) selectively fuses regions of a powder bed [7], while in DED the energy source (laser, electron beam, plasma arc) is focused to melt the material while it is being deposited [8]. Known examples of PBF are Selective Laser Sintering SLS or Selective Laser melting SLM [9–14]. On its hand, laser based DED covers well established processes as Laser metal deposition LMD, Laser engineered net shaping LENS, Direct metal deposition DMD or Laser cladding [15–19]. The main advantage of laser DED over PBF is the possibility of depositing layers over already finished parts, thus allowing the manufacturing of surface protective coatings or the repair of worn or badly damaged areas [20–25]. Moreover, different alloy

powders can be mixed either before or during the process thus making possible the deposition of customized alloy compositions [26–31]. In the same way, different element additions or combinations can be readily tested providing with a flexible methodology for alloy development [32–36].

Along with the development of metal AM technologies, the diversity of alloy powders commercially available has notably expanded in terms of alloy composition, morphology and particle size [37]. Initial published results mostly dealt with the influence of processing parameters on the properties of the resulting material but in the last years an increasing interest is perceived in order to evaluate the impact of the powder used. In fact, the need for the establishment of suitable alloy powder characterization procedures and standards has been suggested by several authors in order to ensure the quality and repeatability of the processes. Slotwinski et al. [38], described metrology issues preventing AM technology from a widespread use. They suggest the need of consensus standards regarding the powder size, morphology, chemical composition, flow and density. More recently, Tan et al. [39] reviewed the differences in mechanical performance or surface quality of processed materials depending on the feedstock powder granulometry.

Aside from granulometry issues, the method by which a powder

* Corresponding author.

E-mail address: maria.jose.tobar@udc.es (M.J. Tobar).

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.005>

Received 15 November 2018; Received in revised form 27 May 2019; Accepted 1 June 2019

Available online 04 June 2019

0257-8972/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

alloy might have been produced (chemical, mechanical, atomization, spheroidization...) or even the particular manufacturer, often result in distinctive element contents. These, although residual, may give rise to a measurable change in the mechanical and/or electrochemical properties of the deposited material. Despite its relevance, not many works have been published on this subject. Seyda et al. [40] tested several Ti6Al4V spherical powders from different production routes and found differences in the ductility and strength of the fabricated samples. Similar results regarding the mechanical properties of deposited Al-Si-Mg alloys were also obtained by Bauer et al. [41] when using powders provided by different manufacturers. In both cases, variations were attributed to the different oxygen content of the alloy powders. Näkki et al. [42] examined the hot cracking susceptibility of alloy 625 deposited by laser using eleven different powders. They related a higher presence of impurity elements as S, P, or B to a larger susceptibility for cracking.

Whether it is PBF or DED based manufacturing, powders with spherical morphology are normally preferred to those with irregular shaped grains in virtue of their better flowability [43]. Irregular powders tend to show a higher resistance to flow due to their rougher surface, promoting interlocking mechanisms and frictional forces between particles. The smoother surface of the spherical particles makes the flow through the powder feeding units easier, thus avoiding clogging and ensuring reliable feeding rates, a crucial issue for the DED systems. Still, the feasibility of the use of irregular powders has been tested several times. The reason is the high cost of gas atomizing procedures, making this type of powders significantly more expensive than their irregular counterparts. For example, Pinkerton and Li, studied the characteristics of stainless AISI 316L [44] and tool H13 [45] steels deposited by DMD using water (irregular) and gas atomized(spherical) powders. Material samples built out of each of these powders, gave similar results in terms of material microstructure and hardness, with comparable surface finish. The material deposition efficiency was however lower when using water atomized powders. Recently, Durejko et al. [46] also used water atomized iron powders to produce solid samples by LENS. Inspection of microstructure and porosity of deposited samples reveal no significant differences with respect to those fabricated from standard spherical powders. Vibrations in the feeding system unit were nevertheless introduced to improve the flow rates of the water atomized powders. In summary, all referred authors agree on the use of non-spherical powders as a realistic alternative to gas-atomized powder, with important advantages in terms of material cost.

AM with titanium alloys is of interest in different technological fields such as aeronautics or those linked to the development of bio-compatible materials [47]. Feedstock powder can be obtained by different powder metallurgical routes [48], with the spherical shaped brands being as usual, generally employed. Examples of laser based deposition of commercially pure titanium (CP Ti) with gas atomized powders are those of Meacock and Vilar [49] and, more recently, Attar et al. [50]. Either using a DED, in the first case, or a PBF system, in the second, dense titanium samples were obtained displaying similar microstructural characteristics. In the particular case of CP Ti, irregular shaped powders from sponge raw material after the Kroll process for titanium production are also available. Although cheaper than their atomized counterparts, the use of this type powder in laser based manufacturing has seldom been reported. Arias-González F. et al. [51] studied the microstructural features of CP Ti deposited by laser based DED using irregular powders. Their study reveal the feasibility of their use but didn't report on any mechanical properties or corrosion resistance characteristics. A comparative study between the use of the two types of CP Ti powers in terms of laser processing characteristics and material properties is therefore still missing. In this work, we aim to provide further experimental evidence on this regard. We employed Ti sponge powders to deposit pure titanium layers on a CP Ti plate by means of laser cladding. A gas atomized powder was also used in identical processing conditions for comparison purposes. It is known

that properties of commercially pure titanium are largely dependent on the content of interstitial elements (O, H, N, C) for what it is graded accordingly. For this reason and prior to laser processing, both powders were examined in terms of their composition and grain size. The resulting deposited material was evaluated in terms of microstructure, hardness and corrosion resistance. The objective of this paper is therefore twofold: first, to examine the performance of irregular powders in laser based deposition of CP Ti layers and second, to provide with added evidence on the impact of the specific elemental composition of the powder on the properties of the manufactured part.

2. Experimental

2.1. Materials

Two types of CP-Ti powders were used in the experimental tests, both possessing purities higher than 99.5% as certified by providers. The first was a gas atomized powder (Ti GA), provided by TLS Technik GmbH under a Grade 2 certification. The second was supplied by HC Stark (Amperit 155), produced from Ti sponge raw material (Ti sponge). The Ti GA powder grains presented a spherical morphology, while the Ti sponge was composed of angular, blocky particles (Fig. 1). Nominal particle size distributions were $-100 + 45\mu\text{m}$ and $-63\mu\text{m}$ respectively for the Ti GA and Ti Sponge. All Ti layers were deposited on a 3 mm thick commercial CP-Ti plate, provided as CP Ti Grade 2.

Compaction was observed in the feeding unit at the start of operation with the Ti sponge powder. In order to improve its flowability and ensure reliable feeding rates, the powder was washed with water and sieved to eliminate the smallest particles ($< 38\mu\text{m}$, 400 mesh). After that, the powder was heated in an oven at 60°C for 24 h to remove any moisture content. Particle size analysis (Saturn DigiSizer II) was performed both before and after manipulation in order to assess the change in the size distribution of the particles.

Mass spectrometry measurements (Finnigan Element2 ICP-MS) and ONH analysis (LECO 836) were performed in all powders in order to obtain precise information about their elemental composition. Phase composition was assessed by X-Ray Powder Diffraction (XRD).

2.2. Powder feeding

Delivering of the Ti powders to the working surface was made by means of a feeding unit (SULZER-METCO 10C), shown later in Fig. 4 b). The system is based on a rotating disk with an annular groove on its surface. The powder stored in the hopper is spread into the annular groove and transported by the rotation mechanism to the nearby feeding tube. Here is suctioned to ensure an efficient and complete exhaust of the powder into the feeding lines. The disk speed, set by the user as a voltage signal, controls the powder feed rate. The dimensions of the groove determine the feeding range of the apparatus, i.e., at the same rotating speed, a groove with a larger section will provide with higher feeding rates. Disks with wider and/or deeper grooves may also be selected for managing powders with large grain size or those showing poor flowability, as a larger section may alleviate their tendency to clog.

The powder feeder was calibrated individually for each of the powders, in order to determine the output powder feed rate g (mg/s) vs voltage setting of the rotating disk. Calibration was performed by setting the voltage signal of the feeder and collecting the powder at the exit of the cladding nozzle during 1 min. Next, the powder collected was weighted in an electronic precision weighting balance, from which the flow rate was calculated. The process was repeated for different voltage settings, yielding the calibration curves displayed in Fig. 2. In the graphs the flow rate is represented in terms of the rotating disk speed, according to the linear correspondence 1 Volt per 100 rpm, as indicated by the manufacturer. The Ti GA powder showed a good linear fit within the tested range. However, using the same disk (designated as

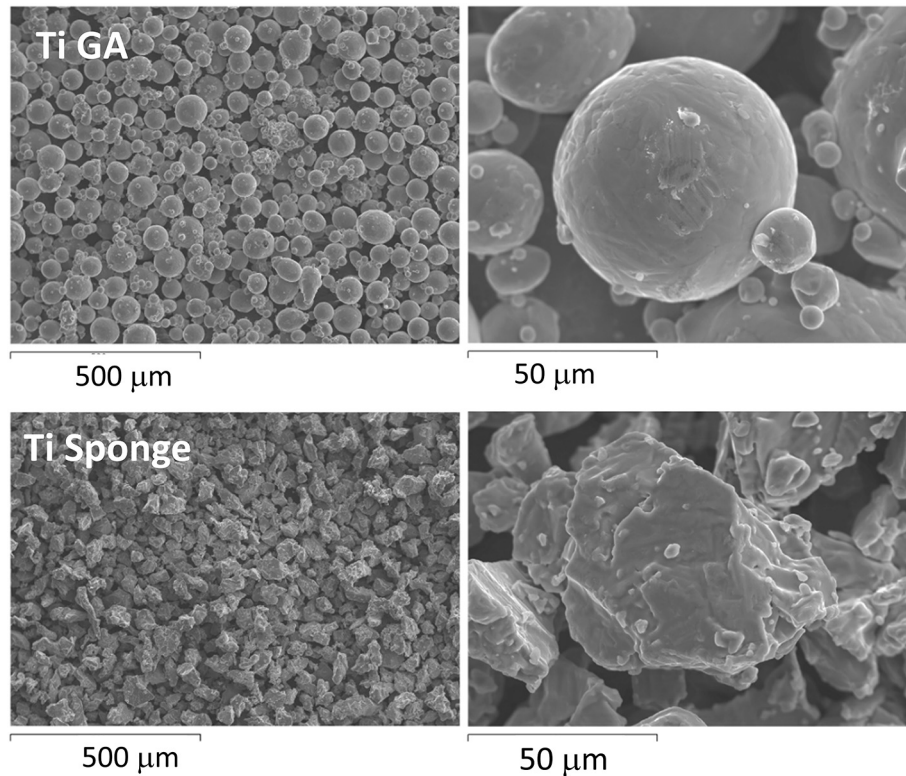


Fig. 1. SEM view of the spherical gas atomized and sponge titanium powders used in this study at different magnifications.

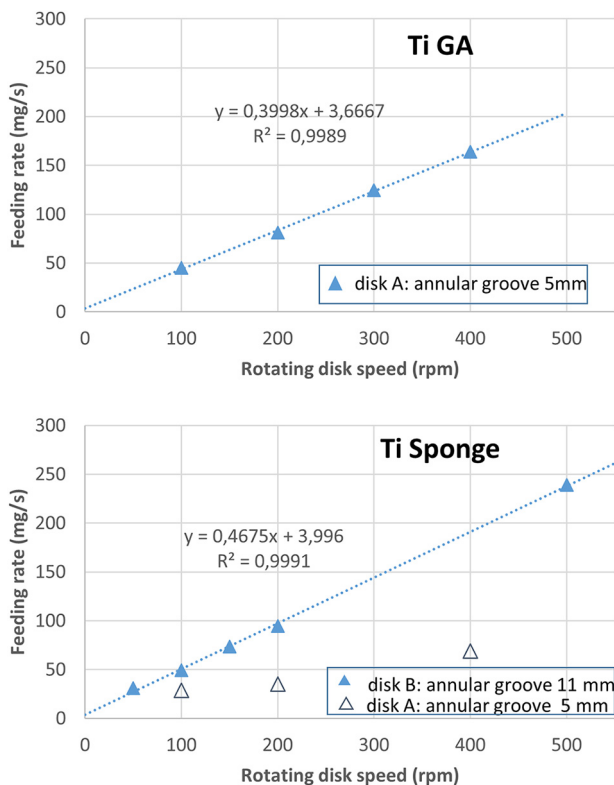


Fig. 2. Calibration curves of the feeding rates of Ti Powders. A linear behavior is observed in Ti Sponge when using a disk with a wider groove.

disk A, 5 mm width annular groove) the Ti Sponge powder displayed a poor linear behaviour. Actually, an oscillating pattern could be seen in the powder filling the groove suggesting difficulties for powder spread.

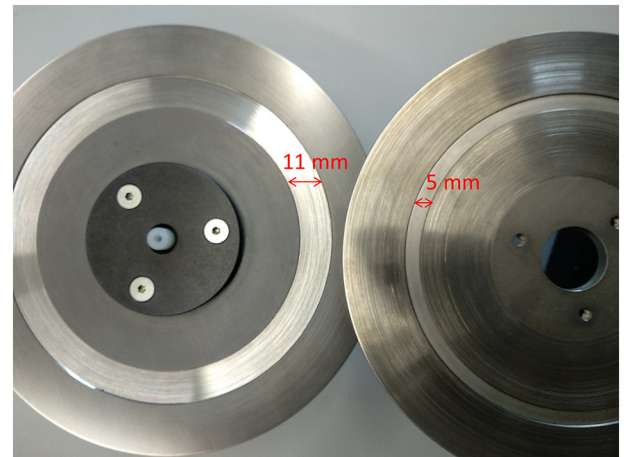


Fig. 3. Top view of powder feeder rotating disks A and B showing different dimensions of annular grooves.

The rotating disk was then substituted for a wider groove one (disk B, 11 mm width), displayed in Fig. 3. Together with the washing and sieving procedures mentioned before, it provided with a linear operation of the Ti Sponge powder as shown in Fig. 2. It is to note that even if the groove section in disk B groove doubles that of disk A, Ti Sponge feeding rates are not increased accordingly as it could be expected. The different apparent density of the powders (lower for the Ti Sponge) may account for this discrepancy.

2.3. Laser processing

Laser deposition was performed by means of a continuous Nd-YAG laser, with 2.2 kW of maximum power (ROFIN-SINAR DY022). The laser beam was defocused in order to obtain a beam diameter $d = 2$ mm on the working surface. The laser head is attached to a 6-axis robot arm

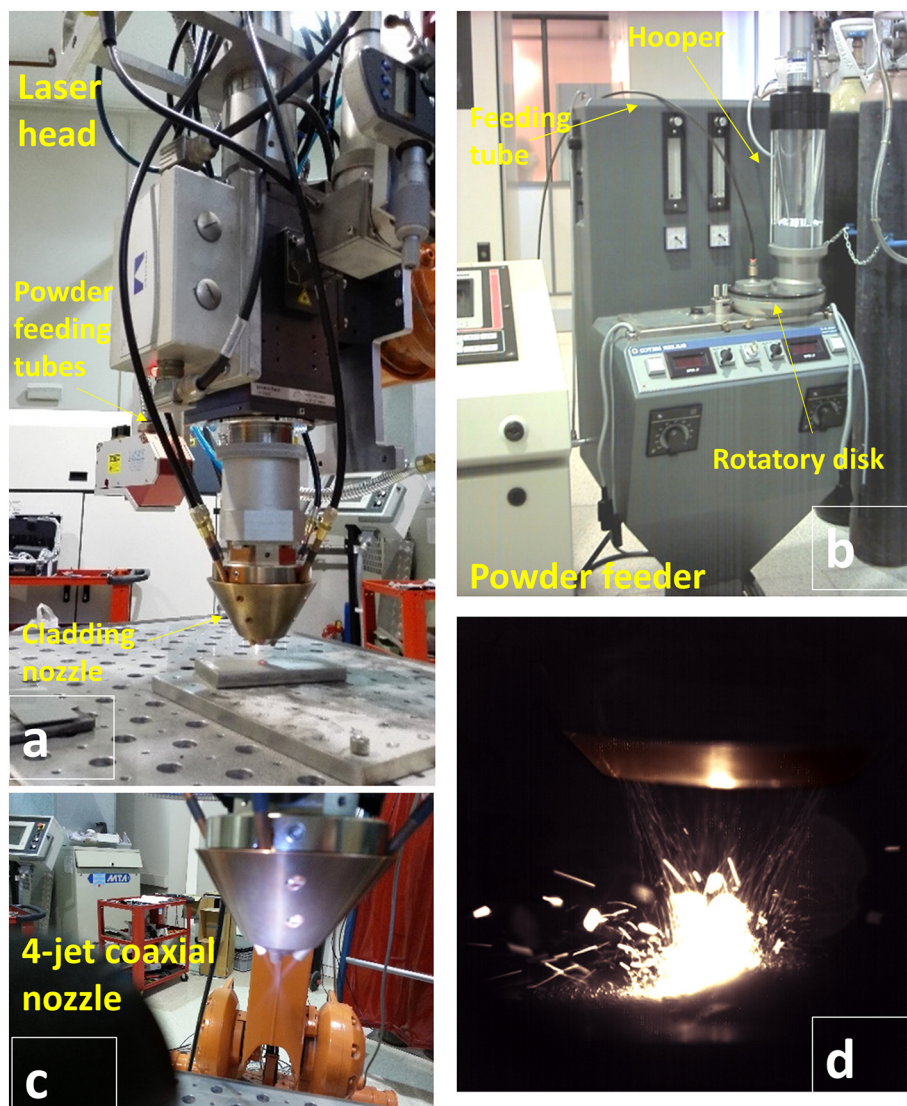


Fig. 4. Main components of the laser cladding system: a) Laser head with cladding nozzle; b) powder feeder with one hopper installed; c) Closer view of the 4-jet cladding nozzle d) illustration of cladding process with powder projection into melt pool.

(ABB), controlled by customized software which allows the movement according to programmed trajectories. Powder delivering was done by means of a four-jet coaxial nozzle (PRECITEC Y30) coupled to the laser head and connected to a feeding unit (SULZER-METCO 10C). A coaxial gas shroud of Argon (10 l/min) was employed to prevent oxidation of the fused material. Argon was also used as powder carrier gas. Fig. 4 shows images of the laser cladding system components used in the study.

Process parameter selection was based on a set of individual laser scans performed on the CP Ti plate. Parameters were combined in terms of laser power P and fed mass per unit length f . The laser scan speed v was fixed to 20 mm/s in all cases. P was set to 1400, 1600, 1800 and 2000 W. The powder feed rate g was set in order to obtain values of $f = 4, 6$ and 8 mg/mm, calculated as g/v (80, 120 and 160 mg/s at 20 mm/s scan speed). The complete set of parameters tested is listed in Table 1. The cross-sectional cut of all deposited samples was analysed in order to select the best parameters in terms of clad dilution and deposition efficiency. In these conditions, Ti layers were realized by performing parallel laser scans with a 35% overlapping ratio until total deposited area of $20 \times 30 \text{ mm}^2$ was obtained.

Table 1

List of parameters used for laser processing optimization.

Sample nr.	Laser Power P (W)	Scan speed v (mm/s)	Powder feed rate g (mg/s)	Powder feed rate per mm f (mg/mm)
1	1400	20	80	4
2	1600	20	80	4
3	1800	20	80	4
4	2000	20	80	4
5	1400	20	120	6
6	1600	20	120	6
7	1800	20	120	6
8	2000	20	120	6
9	1400	20	160	8
10	1600	20	160	8
11	1800	20	160	8
12	2000	20	160	8

2.4. Sample characterization

After deposition, all Ti layers were cut, polished and chemically etched with a Kroll reagent for optical metallographic inspection. Hardness profiles were obtained by means of a microhardness tester

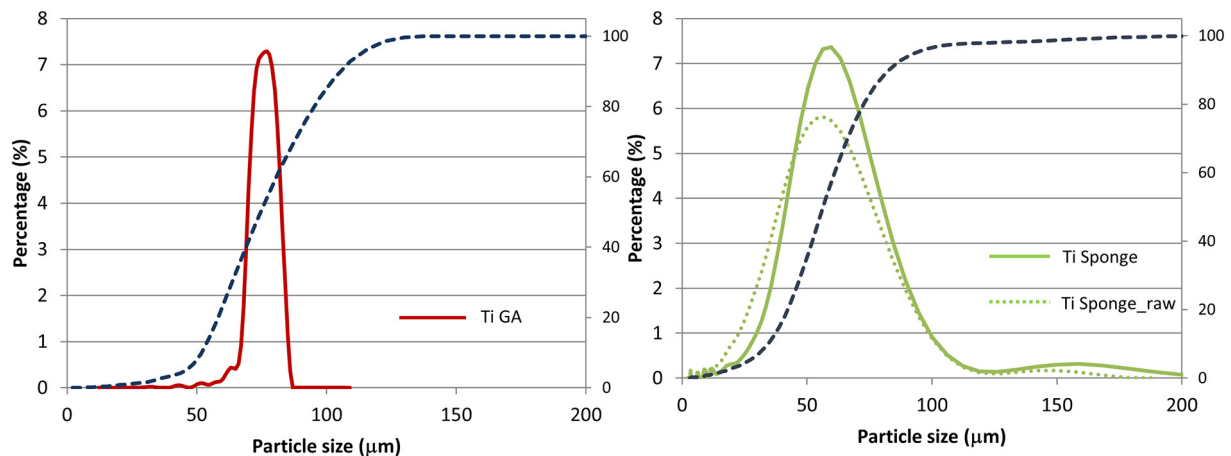


Fig. 5. Particle size distributions of Ti powders. Ti sponge powder is shown before (Ti sponge) and after washing sieving (Ti sponge-raw).

(Shimadzu HMV) in Vickers. Hardness testing was performed with 1.96 N test load and 5 s dwell time. Each profile was obtained by averaging the results of three indentation arrays, spaced 100 μm apart.

The behaviour against corrosion was characterized by potentiodynamic polarization tests (Autolab PGSTAT 302 N) in a 3.5 wt% NaCl non-deaerated solution at room temperature. The system conformed to a regular 3-electrode setup with a silver chloride electrode (Ag/AgCl) as the reference electrode and a platinum wire as counter. Polarization was performed with a scanning rate of 1 mV/s over an exposed circular shaped area of 5 mm diameter ($\sim 0.20 \text{ cm}^2$). Prior to electrochemical tests, all samples were polished up to 1 μm diamond paste surface finish. Just before immersion, the sample surface was cleaned and rinsed with acetone and distilled water.

3. Results and discussion

3.1. Powder characterization

Particle size distributions of the Ti powders are shown in Fig. 5. Graphs display incremental and cumulative volume percent vs particle diameter. It may be noted the particle size similarity of the Ti GA grains as indicated by the narrow distribution around 75 μm . Conversely, the grains of the initial (raw) Ti Sponge span over a wider size interval. About half of the powder lay below 50 μm and a detectable fraction above 100 μm . After washing and sieving, the particle size analysis reveals the reduction of the finer particles and the shift of the particle distribution towards larger particle diameters. No particular adverse effects were noticed regarding the presence of large Ti Sponge particles (above 100 μm) in the powder flow. Thus, no further sieving to remove those particles was attempted, as apparently our feeding system could easily cope with these particle diameters. This may be somewhat dependant on the nozzle specifications. In our case, typical powder sizes for laser cladding are used, which usually range between 40 and 160 μm .

The results of the ICP-MS and LECO ONH analysis of the Ti powders are shown in Table 2. First thing to note is that manipulation of the Ti

sponge powder did not seem to modify its original elemental composition. In particular, no change in the oxygen or hydrogen content was measured after water washing and heating in normal air atmosphere. Secondly, a higher purity of the Ti GA can be assumed based on the measured values. The residual content is lower in the atomized than in the sponge powder for all the listed elements except in the case of the aluminum and iron. Reasons for the higher presence of Al and Fe in the gas atomized powder could be iron pick up from atomizing components as well as cross contamination with other processed alloys (Ti6Al4V is also offered by the manufacturer). Thirdly, the presence of oxygen and hydrogen in the Ti GA is significantly reduced as with respect to the Ti Sponge powder. Commercially pure titanium is graded according to standards mainly in terms of its oxygen content [52]. Oxygen limits of 0.15, 0.25, 0.35 and 0.40 wt% max are set respectively for the Gr 1, Gr 2, Gr3 and Gr 4. Therefore, in view of the results, while the Ti GA powder easily accommodates to a Ti Gr2 certification, the Ti sponge should be classified as Ti Gr3/4, even if not far above the Gr2 limits. In any case, both powders comply with specifications to be used in fabricating coatings of surgical implants ASTM F1580 [53].

XRD diffractograms of Ti GA and Ti sponge powders resulted in identical hcp alpha phase composition, as seen in Fig. 6.

3.2. Laser process optimization

The cross sectional image of one of the single clad beads is shown in Fig. 7. The interface of the clad material with the substrate can be distinguished. For all tests, clad dimensions ranged between 100 and 300 μm height (measured from horizontal substrate line) and around 2 mm width. Dilution D was defined as the percentage of total fused material which belonged to the substrate. This was calculated as $D = A_d / (A_c + A_d)$, being A_c and A_d the areas above and below the substrate line as indicated in Fig. 7.

The efficiency ϵ was defined as the fraction of fed powder which was effectively melted and clad on the substrate. This was calculated as $\epsilon = A_c \rho / g$, where ρ denotes the density of pure titanium and was taken as 4.51 g/cm³.

Table 2

Elemental composition of Ti powders as measured by ICP-MS and LECO ONH. Ti sponge composition analysed before (Ti sponge_raw) and after (Ti sponge) washing and sieving.

	wt%			Ppm					
	H	O	N	Al	Fe	Cr	Mg	Mn	Si
Ti GA	0,002	0,14	0,014	102 \pm 2	807 \pm 16	< 5	< 2.0	41 \pm 1	< 500
Ti Sponge	0,012	0,26	0,011	42 \pm 1	269 \pm 13	34 \pm 1	3.0 \pm 0.1	75 \pm 3	< 500
Ti Sponge-raw	0,012	0,26	0,012	43 \pm 2	246 \pm 7	35 \pm 1	4.9 \pm 0.2	75 \pm 4	< 500

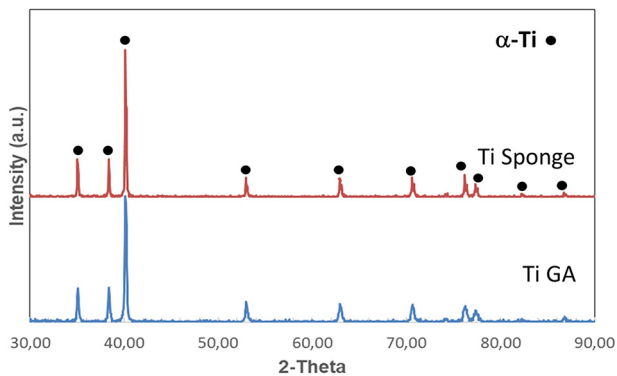


Fig. 6. XRD diffractograms of Ti powders. Peaks correspond to hcp α -Ti phase.

The calculated values of D and ε , expressed in percentages, are shown in Fig. 8 both for Ti GA and Ti Sponge powders. They are presented in terms of the applied laser power for each of the powder feeding tested values. It may be observed that the efficiency increases from 20% to 40% with laser power, evidencing the larger amount of energy available for the melting process. Efficiency results are independent of the fed material per unit length. This means that the deposition process is not limited by laser energy, enough in all cases, but rather by the geometrical mismatch between the diameters of the laser beam (2 mm) and the powder at focus (~ 4 mm). In fact, it is noted that it is the dilution which changes significantly depending of the feed rate, decreasing from about 60% to 20% when using 4 or 8 mg/mm respectively. In this respect, it should be recalled that the fraction of the laser energy effectively employed in the heating and melting process (i.e., not reflected at the surface of the powder grains and substrate) is shared by the powder and the substrate. In order words, the more powder is fed, the more laser energy will be consumed in fusing it. Consequently, the lesser energy will remain and be available to melt the substrate, leading to lower dilutions. In general terms, no significant differences are observed between the Ti GA and the Ti sponge powders. Only slightly higher dilution rates were obtained for the Ti sponge powder. This can be explained by the larger surface to volume ratio of the Ti sponge grains in virtue of their smaller size and greater surface roughness. In this conditions the laser absorption is enhanced, adding more energy to the process. Based on these results, the optimal process parameter window for layer deposition was set to $f = 8$ mg/mm, with $P = 1400$ W–1600 W for the Ti sponge layers and $P = 1600$ W–1800 W for the Ti GA.

3.3. Characterization of deposited Ti layers

3.3.1. Microstructure

Once deposited, the Ti layers appear as displayed in Fig. 9. The cross-section cut of some of the selected samples is shown in Fig. 10 and

Fig. 11 which correspond, respectively, to Ti Sponge and Ti GA powders. Layer features are similar irrespectively of the powder used. Overlapping of single clad beads led to layers of approximately 400–500 μ m in height. A low dilution is observed while preserving a good metallurgical bonding with the substrate. Due to the laser rapid solidification their microstructure differs from that of the CP Ti substrate. This is clearly visible in Fig. 11, where the fine needle-like structure of the Ti layer can be compared with the grain morphology of the substrate. Such equiaxial α grains constitute the typical microstructure of alpha Ti alloys after annealing at 700 $^{\circ}$ C [54]. Due to the quenching effect of laser heating, a heating affected zone (HAZ) can be observed, presenting transformed and elongated α grains.

A closer examination of the Ti layers microstructure provides with pictures as those shown in Fig. 12.

It is known that Titanium is an allotropic element, having a hexagonal hcp crystal structure at room temperature, which is referred to as α phase. Upon 890 $^{\circ}$ C this structure transform to a bcc crystal structure known as β phase. Heat treatment of CP-Ti alloys from the β phase field can yield different phase structures depending on the characteristics of the treatment [52]. Annealing at high temperature (but bellow the β transformation point) results in a fully recrystallized equiaxed alpha structure as that displayed by the CP-Ti substrate. Cooling down from above the β transus may yield either a non-equilibrium martensitic α' hcp phase, or a transformed β in acicular α depending on the cooling rate. The cooling rate also determines the microstructure being more or less refined. Both martensitic α' and acicular α show a similar plate-like or acicular pattern. Both can also appear in multiple orientations having a basketweave appearance characteristic of a Widmanstätten structure. As shown in Fig. 12 the two phase patterns can be distinguished in the Ti GA and Ti sponge layers. Size variations on the structure can be observed at different locations of the deposited material, which can be addressed to local variations in the cooling rates. It is difficult to resolve only by metallographic inspection or XRD whether the phase structure correspond to martensite α' or α transformed beta. However, given the very high cooling rates associated to laser cladding processes, a preminent presence of martensite phase can be presumed.

3.3.2. Microhardness

Microhardness profiles of the Ti layers are shown in Fig. 13. Measurements were taken on the layer surface, across the overlapping scans, to detect any variation in hardness due to heat accumulation along the deposition process. In depth profiles were also taken to verify the change of hardness between the deposited material and the substrate. All samples show a rather uniform hardness across the surface and thickness of the deposited layers, with values exceeding that of the CP Ti substrate. Average values of 312 ± 14 , 255 ± 11 and 165 ± 9 HV were measured respectively for the Ti Sponge, Ti GA and the CP Ti substrate.

Reasons for the increase of hardness of the Ti layers are mainly two.

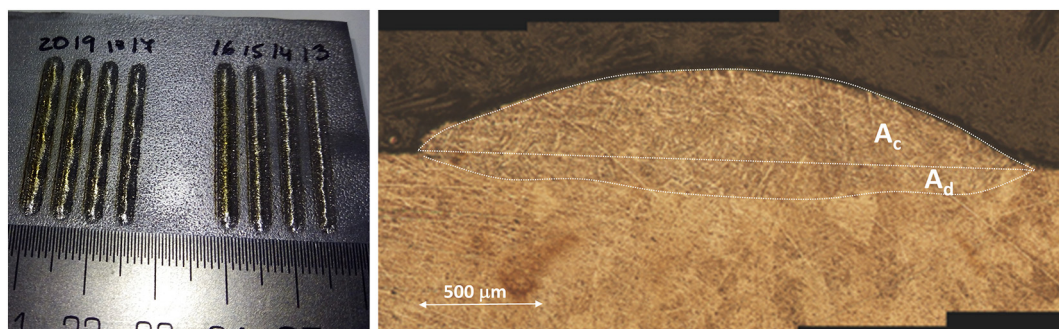


Fig. 7. (Left) Example of deposited single clad beads (Ti Sponge, samples nr 1–8 as listed in Table 1). (Right) Cross-sectional view of single laser clad bead. Clad and dilution areas indicated (Ti GA, sample nr 6).

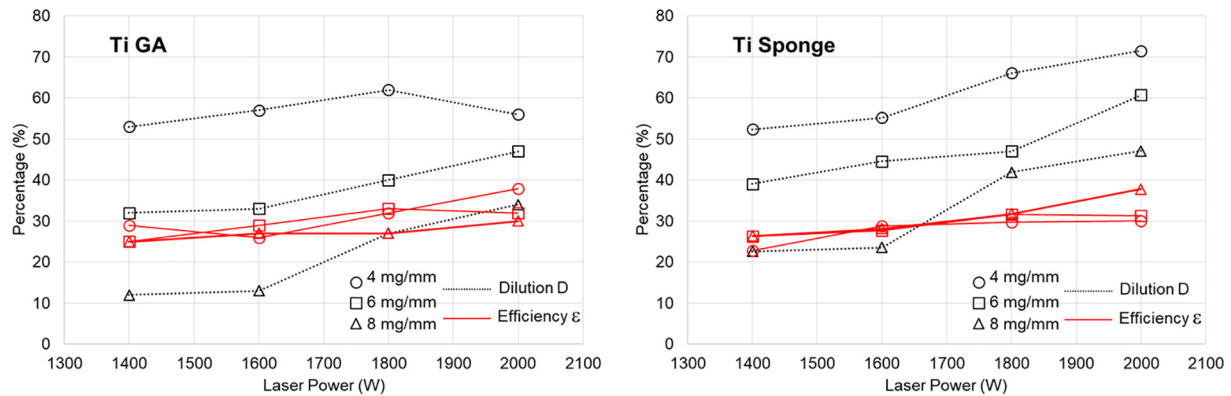


Fig. 8. Efficiency and dilution obtained in single clad beads in terms of laser power and powder feeding per mm.



Fig. 9. Some of the examined CP-Ti layers after laser deposition (Ti GA).

On the one hand the effect of the finer microstructure and the presence of martensite phase, which increases the strength and hardness of titanium. On the other hand, the strengthening mechanism of the α -Ti by the interstitial solutes C, N, O. This also explains the increase in hardness of the Ti sponge layer in virtue of the higher oxygen content of the precursor powder. Hardness differences between the use of Ti Sponge or Ti GA powders are determined by the material and not the particular processing parameters of the sample. As a proof, measured profiles for samples deposited at different laser powers are shown for comparison.

Our results are comparable with those obtained by other authors, considering the differences in laser deposition methods, parameters and characteristics of the powder employed. Meacock and Vilar [49] obtained a mean hardness of 200 HV on CP Ti Gr2 samples made by laser metal deposition. Their study was performed at reduced scan speeds (4–6 mm/s) which tend to lower the solidification rates, diminishing the refinement of the microstructure and the degree of martensitic transformation. At higher processing speeds (15 mm/s), Attar et al. [50] obtained also a hardness of 200 HV but when using CP Ti Gr1, thus with a lower interstitial oxygen strengthening effect. With powder-bed technologies (SLS, SLM) scan speeds above 100 mm/s are attained. Attar et al. reported hardness ranging between 250 and 300 HV for CP

Ti Gr2 samples manufactured by SLM ([55,56]). Similar values were also obtained by Gu et al. [57] on manufactured CP TiGr2 by SLM.

It should be noted that given that the process was not performed in a fully enclosed inert gas filled or vacuum chamber, reaction of the material with the surrounding atmosphere cannot be completely discarded. Should this be the case, oxygen might be absorbed and dissolved contributing to the observed microhardness increase. However, observation of the deposited samples and the outcome of previous studies, suggest that this effect must be residual. Single laser clad beads showed fair discoloration (light silver-straw) colour, with no signs of major oxidation, indicating the meltpool shielding effectivity of the inert gas shroud. Actually, this is one of colour criteria followed by Titanium fusion welding standards for indication of good quality welds with no contamination [58]. On overlapping laser scans, while building extended layers, a more noticeable violet oxide scale grew on their surface due to successive reheating of the deposited material aside from the shielding gas. This scale was easily removed and cleaned by wire brushing, being also an acceptable result according to the referred welding standards. In any case, measurements of oxygen in-depth profiles on laser deposited titanium alloys [59] show that contamination is rather limited, as the fast cooling rates involved in the process reduce the time available for dissolution. Consequently, absorbed oxygen was only detected within few microns beneath surface. This layer is removed by common post processing procedures as cleaning, polishing or machining the deposited layers. It should be noted however that, while this is true in the case of single layers, laser deposition of Titanium with overlaying several layers would need of an enclosed inert gas chamber or, at least, cleaning procedures between deposition of successive layers.

3.3.3. Corrosion resistance

The results obtained in the electrodynamic polarization tests are shown in Fig. 14 and Table 3. The polarization curves reveal a passivation process in the two types of coatings as well as in the CP Ti commercial plate. For all surfaces a potential of rupture is observed around 2.5 V, with a zone of secondary passivation past the threshold of 3.5 V. Corrosion potentials E_{corr} would indicate a more noble behavior of the Ti sponge layer, given its more positive value. However, corrosion currents j_{corr} exceeding that of Ti GA layer by an order of magnitude are detected both for the Ti sponge layer and the CP Ti substrate.



Fig. 10. Cross-sectional view of laser deposited Ti sponge layers (1400 W, 8 mg/mm).

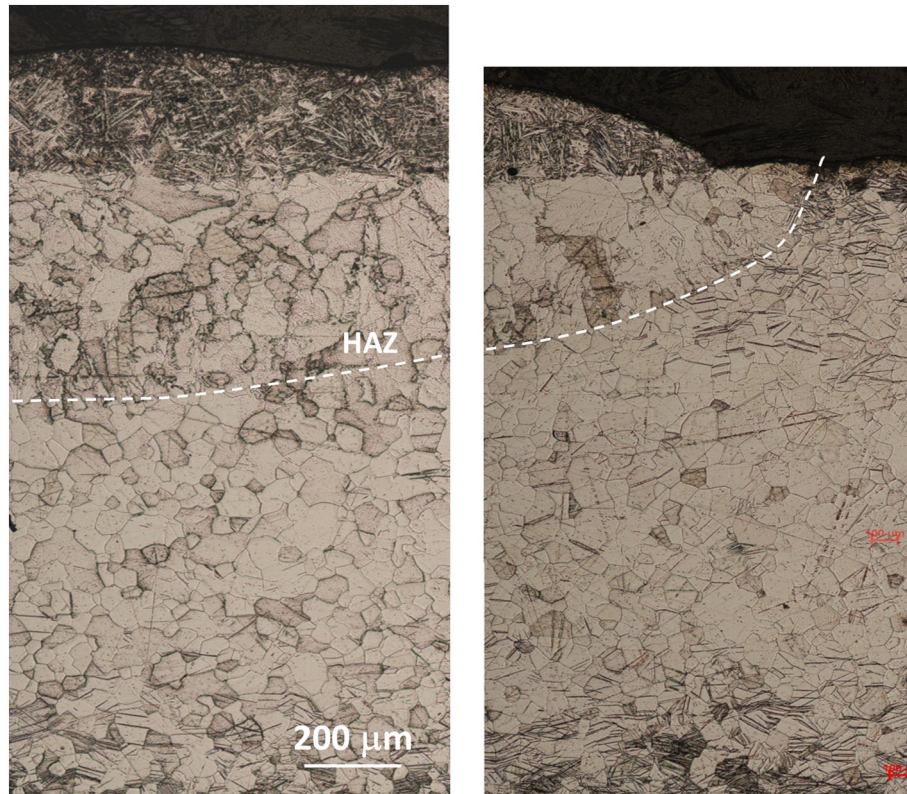


Fig. 11. Cross-sectional view of laser deposited Ti GA layers (1600 W, 8 mg/mm). Substrate HAZ indicated by dotted line.

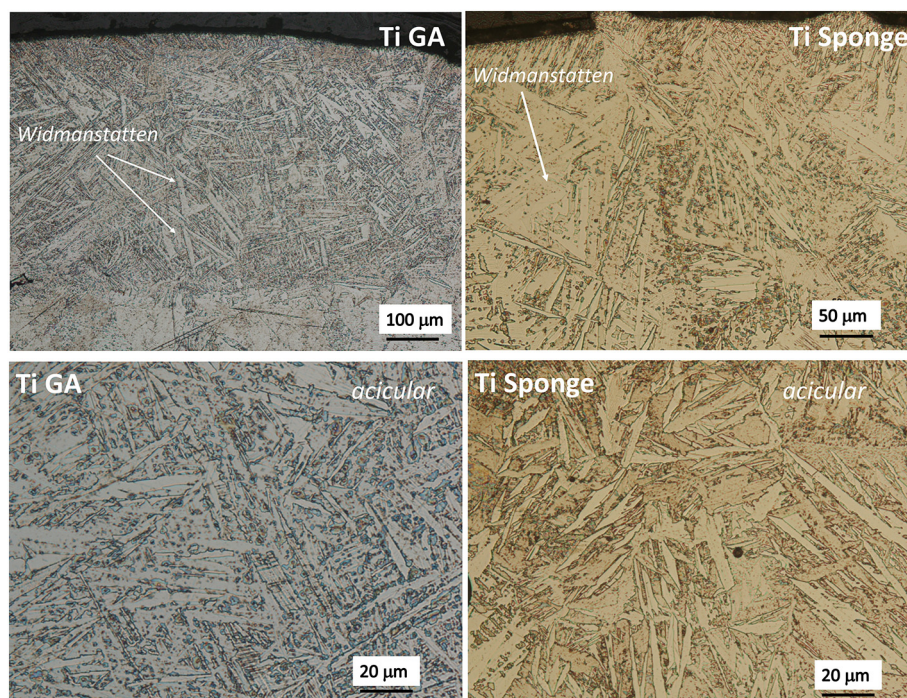


Fig. 12. Optical micrographs of Ti layers: Up: General view of Ti layer microstructure. Widmanstätten patterns distinguished by their “triangle” shape. Down: Closer view of microstructure showing intersecting laths of acicular α' -martensite. (Ti GA 1800 W, 8 mg/s; Ti Sponge 1400 W, 8 mg/s).

This indicates a significant higher polarization resistance R_p of the Ti GA deposited material and thus a more effective passivation capacity and better corrosion resistance. The fact of the Ti sponge layer showing a nobler corrosion potential than the Ti GA but at the same time a larger corrosion current might seem conflicting. However it should be recalled that, according to mixed potential theory, the value of E_{corr} describes

the equilibrium of a dynamic situation, where the cathodic and anodic reactions at the material surface compensate to give a net zero current. If the kinematics of the reactions are modified so as to limit the anodic reaction or increase the cathodic, a shift in E_{corr} to more positive values is produced. This modification could be due to local variations in microstructure, surface condition or the presence of reactive species. As

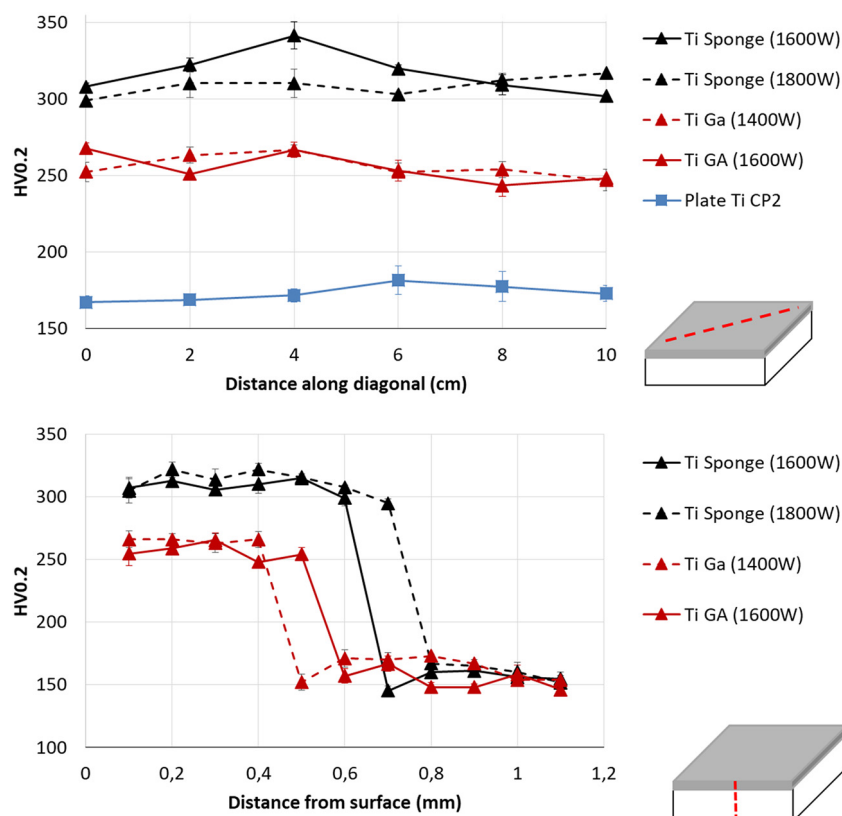


Fig. 13. Microhardness profiles performed as indicated by the dashed line. Ti sponge samples processed at 1600 W and 1800 W. Ti Ga samples at 1400 W and 1600 W. Error bars represent standard deviations of three measurements.

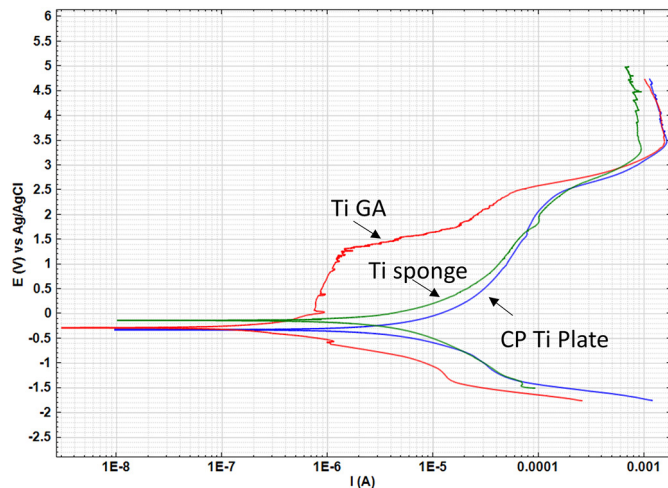


Fig. 14. Polarization curves for CP Ti substrate and Ti GA (1800 W, 8 mg/mm) and Ti sponge layers (1600 W, 8 mg/mm).

Table 3

Corrosion potential, current density and polarization resistance of Ti layers in 3.5 wt% NaCl.

	E_{corr} (mV)	J_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{k}\Omega$)
Ti GA	−285	0,36	490
Ti Sponge	−132	3,72	53
CP Ti Plate	−325	4,55	41

an example, the presence in the analysed area of a passivating compound would slow the anodic reaction, but dissolve upon polarization and yield the corrosion rate of the underlying material.

It is to be noted the similarity between the behavior of the deposited Ti Sponge and the commercial plate. A possible reason is that, ultimately, titanium ingot production for manufacture of bar, sheets or plates is made from titanium sponge. However, this finding somewhat deviates from results obtained by Sun et al. [60] or Amaya-Vazquez et al. [61]. Both authors concluded on the better corrosion resistance of CP Ti plates when remelted by laser. Such corrosion enhancement would be caused by the microstructure refinement and dissolution of small precipitates. In our case, no significant improvement was obtained despite the finer microstructure of the laser deposited Ti sponge material.

As for the better corrosion resistance displayed by the Ti GA layer, the lower content in interstitial elements of this powder may be responsible for this result. There is a general agreement on the little effect of trace alloy impurities on the basic corrosion resistance of titanium under normal passive environments. However, under active conditions, it may experience accelerated corrosion attack with increasing traces of iron, sulphur or oxygen. For example, Grades 3 and 4, with oxygen levels above the 0.20% threshold, are usually avoided when dealing with chloride media. The reason is their tendency to suffer from stress corrosion cracking, for which Grade 2 is normally preferred. The role of trace elements with low solubility in the alpha phase, as Mn, Si, or Cr, should also be considered. These elements could present segregation and lead to small precipitates acting as targets for corrosive attack. All these factors could contribute to the lower corrosion rates observed for the higher purity Ti GA samples.

4. Conclusions

Laser based manufacturing of commercially pure titanium generally

relies on the use of spherical atomized powders because of their better flowability. Use of irregular grains, as those associated at titanium sponge powders, is seldom reported despite being offered by most providers and at significant lower cost. In this work we have tested the feasibility of using this type of powder in a laser cladding process. Pure Ti layers were deposited on a commercial titanium substrate. Results were compared with those obtained when using gas atomized powders (complying with Grade 2) at the same processing conditions. It is concluded that the poorer flowability of the sponge powders can be alleviated by simple procedures as sieving to remove the smaller size grains. The deposited material does not differ in terms of required processing parameters, morphology and microstructure. However, differences in hardness were appreciated, being higher for the Ti sponge layers because of its higher oxygen content. Corrosion resistance, as tested on a 3.5 wt% bath at room temperature, was significantly higher when using the atomized powders. Nevertheless the corrosion behavior of the Ti sponge layers was similar to that of the conventional CP Ti plate. In summary, it is concluded that the use of titanium sponge powders in laser metal deposition process is feasible and may offer interesting cost savings either for coating, repair, refurbishment or 3D manufacturing applications.

Declaration of interest

None.

Acknowledgements

This work was supported by the spanish Ministry of Economy and Competitiveness (project MAT2014-53764- C3-2-R).

References

- [1] ASTM International, F2792-12a - standard terminology for additive manufacturing technologies, Rapid Manuf. Assoc. (2013) 10–12, <https://doi.org/10.1520/F2792-12A.2>.
- [2] B.S. Ian Gibson, David W. Rosen, Additive Manufacturing, Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing, 1st ed., Springer Publishing Company, Incorporated, 2014.
- [3] N. Ahmed, Direct metal fabrication in rapid prototyping: a review, J. Manuf. Process. 42 (2019) 167–191, <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.05.001>.
- [4] D.D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe, Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms, Int. Mater. Rev. 57 (2012) 133–164, <https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000014>.
- [5] E.C. Santos, M. Shiomi, K. Osakada, T. Laoui, Rapid manufacturing of metal components by laser forming, Int. J. Mach. Tools Manuf. 46 (2006) 1459–1468, <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2005.09.005>.
- [6] T. DebRoy, H.L. Wei, J.S. Zuback, T. Mukherjee, J.W. Elmer, J.O. Milewski, A.M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De, W. Zhang, Additive manufacturing of metallic components – process, structure and properties, Prog. Mater. Sci. 92 (2018) 112–224, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.001>.
- [7] S. Sun, M. Brandt, M. Easton, Powder bed fusion processes: An overview, Laser Addit. Manuf. Mater. Des. Technol. Appl, Woodhead Publishing, 2016, pp. 55–77, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100433-3.00002-6>.
- [8] J. Mazumder, Laser-aided direct metal deposition of metals and alloys, Laser Addit. Manuf. Mater. Des. Technol. Appl, Woodhead Publishing, 2016, pp. 21–53, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100433-3.00001-4>.
- [9] J.P. Kruth, X. Wang, T. Laoui, L. Froyen, Lasers and materials in selective laser sintering, Assem. Autom. 23 (2003) 357–371, <https://doi.org/10.1108/01445150310698652>.
- [10] J.P. Kruth, P. Mercelis, J. Van Vaerenbergh, L. Froyen, M. Rombouts, Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting, Rapid Prototyp. J. 11 (2005) 26–36, <https://doi.org/10.1108/13552540510573365>.
- [11] C.Y. Yap, C.K. Chua, Z.L. Dong, Z.H. Liu, D.Q. Zhang, L.E. Loh, S.L. Sing, Review of selective laser melting: materials and applications, Appl. Phys. Rev. 2 (2015) 041101, <https://doi.org/10.1063/1.4935926>.
- [12] E.O. Olakanmi, R.F. Cochrane, K.W. Dalgarno, A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: processing, microstructure, and properties, Prog. Mater. Sci. 74 (2015) 401–477, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.03.002>.
- [13] J.P. Kruth, L. Froyen, J. Van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts, B. Lauwers, Selective laser melting of iron-based powder, J. Mater. Process. Technol., Elsevier, 2004, pp. 616–622, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2003.11.051>.
- [14] B. Vandenbroucke, J.P. Kruth, Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts, Rapid Prototyp. J. 13 (2007) 196–203, <https://doi.org/10.1108/13552540710776142>.
- [15] R. Vilar, Laser cladding, J. Laser Appl. 11 (1999) 64–79, <https://doi.org/10.2351/1.521888>.
- [16] G.K. Lewis, E. Schlienger, Practical considerations and capabilities for laser assisted direct metal deposition, Mater. Des. 21 (2000) 417–423, [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(99\)00078-3](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(99)00078-3).
- [17] S.M. Thompson, L. Bian, N. Shamsaei, A. Yadollahi, An overview of direct laser deposition for additive manufacturing; part I: transport phenomena, modeling and diagnostics, Addit. Manuf. 8 (2015) 36–62, <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2015.07.001>.
- [18] N. Shamsaei, A. Yadollahi, L. Bian, S.M. Thompson, An overview of direct laser deposition for additive manufacturing; part II: mechanical behavior, process parameter optimization and control, Addit. Manuf. 8 (2015) 12–35, <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2015.07.002>.
- [19] L. Costa, R. Vilar, Laser powder deposition, Rapid Prototyp. J. 15 (2009) 264–279, <https://doi.org/10.1108/13552540910979785>.
- [20] L. Sexton, S. Lavin, G. Byrne, A. Kennedy, Laser cladding of aerospace materials, J. Mater. Process. Technol. 122 (2002) 63–68, [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)01121-9](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)01121-9).
- [21] K. Van Acker, D. Vanhoyweghen, R. Persoons, J. Vangrunnderbeek, Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings, Wear 258 (2005) 194–202, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.09.041>.
- [22] F. Weng, C. Chen, H. Yu, Research status of laser cladding on titanium and its alloys: a review, Mater. Des. 58 (2014) 412–425, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.077>.
- [23] S. Nowotny, S. Scharek, E. Beyer, K.H. Richter, Laser beam build-up welding: precision in repair, surface cladding, and direct 3D metal deposition, J. Therm. Spray Technol. 16 (2007) 344–348, <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9028-5>.
- [24] Y.P. Kathuria, Some aspects of laser surface cladding in the turbine industry, Surf. Coat. Technol. 132 (2000) 262–269, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00735-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00735-0).
- [25] J. Nurminen, J. Näkki, P. Vuoristo, Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 27 (2009) 472–478, <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2008.10.008>.
- [26] R. Banerjee, P.C. Collins, D. Bhattacharyya, S. Banerjee, H.L. Fraser, Microstructural evolution in laser deposited compositionally graded α/β titanium-vanadium alloys, Acta Mater. 51 (2003) 3277–3292, [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00158-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00158-7).
- [27] W. Liu, J.N. DuPont, Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by laser engineered net shaping, Scr. Mater. 48 (2003) 1337–1342, [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00020-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00020-4).
- [28] X. Lin, T.M. Yue, H.O. Yang, W.D. Huang, Laser rapid forming of SS316L/Rene88DT graded material, Mater. Sci. Eng. A 391 (2005) 325–336, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.072>.
- [29] M.S. Domack, J.M. Baughman, Development of nickel-titanium graded composition components, Rapid Prototyp. J. 11 (2005) 41–51, <https://doi.org/10.1108/13552540510573383>.
- [30] J. Dutta Majumdar, I. Manna, A. Kumar, P. Bhargava, A.K. Nath, Direct laser cladding of Co on Ti-6Al-4V with a compositionally graded interface, J. Mater. Process. Technol. 209 (2009) 2237–2243, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.05.017>.
- [31] B.E. Carroll, R.A. Otis, J.P. Borgonia, J.O. Suh, R.P. Dillon, A.A. Shapiro, D.C. Hofmann, Z.K. Liu, A.M. Beese, Functionally graded material of 304L stainless steel and inconel 625 fabricated by directed energy deposition: characterization and thermodynamic modeling, Acta Mater. 108 (2016) 46–54, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.019>.
- [32] K.I. Schwendner, R. Banerjee, P.C. Collins, C.A. Brice, H.L. Fraser, Direct laser deposition of alloys from elemental powder blends, Scr. Mater. 45 (2001) 1123–1129, [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01107-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01107-1).
- [33] P.C. Collins, R. Banerjee, H.L. Fraser, The influence of the enthalpy of mixing during the laser deposition of complex titanium alloys using elemental blends, Scr. Mater. 48 (2003) 1445–1450, [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00081-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00081-2).
- [34] R. Banerjee, S. Nag, H.L. Fraser, A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants, Mater. Sci. Eng. C. 25 (2005) 282–289, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.12.010>.
- [35] W.M. Steen, R.M. Vilar, K.G. Watkins, M.G.S. Ferreira, P. Carvalho, C.L. Sexton, M. Pontinha, M. McMahon, Alloy system analysis by laser cladding, Int. Congr. Appl. Lasers Electro-Optics 1992 (1992) 278–287, <https://doi.org/10.2351/1.5058497>.
- [36] C.L. Sexton, W.M. Steen, K.G. Watkins, R. Vilar, M.G.S. Ferreira, Triple hopper powder feeder system for variable composition laser cladding, Int. Congr. Appl. Lasers Electro-Optics, Laser Institute of America, 2018, pp. 824–834, <https://doi.org/10.2351/1.5058648>.
- [37] M. Qian, Metal powder for additive manufacturing, Jom 67 (2015) 536–537, <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1321-z>.
- [38] J.A. Slotwinski, E.J. Garboczi, P.E. Stutzman, C.F. Ferraris, S.S. Watson, M.A. Peltz, Characterization of metal powders used for additive manufacturing, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 119 (2014) 460, <https://doi.org/10.6028/jres.119.018>.
- [39] J.H. Tan, W.L.E. Wong, K.W. Dalgarno, An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process, Addit. Manuf. 18 (2017) 228–255, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.10.011>.
- [40] V. Seyda, D. Herzog, C. Emmelmann, Relationship between powder characteristics and part properties in laser beam melting of Ti-6Al-4V, and implications on quality, J. Laser Appl. 29 (2017) 022311, <https://doi.org/10.2351/1.4983240>.
- [41] D.M. Bauer, K. Dietrich, M. Walter, P. Forêt, F. Palm, G. Witt, Effect of process gas

- and powder quality on aluminum alloys processed by laser based powder bed melting process, *Proc Int Solid Free. Fabr. Symp.* (2016) 419–425 <https://sffsymposium.engr.utexas.edu/sites/default/files/2016/029-Bauer.pdf>.
- [42] J. Näkki, J. Tuominen, P. Vuoristo, Effect of minor elements on solidification cracking and dilution of alloy 625 powders in laser cladding, *J. Laser Appl.* 29 (2017) 012014, <https://doi.org/10.2351/1.4973673>.
- [43] I.E. Anderson, E.M.H. White, R. Dehoff, Feedstock powder processing research needs for additive manufacturing development, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 22 (2018) 8–15, <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.01.002>.
- [44] A.J. Pinkerton, L. Li, Process characteristics and effects of gas- and water-atomized stainless steel powders in laser-based rapid tooling, *J. Laser Appl.* 15 (2003) 172–178, <https://doi.org/10.2351/1.1585081>.
- [45] A.J. Pinkerton, L. Li, Direct additive laser manufacturing using gas- and water-atomized H13 tool steel powders, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 25 (2005) 471–479, <https://doi.org/10.1007/s00170-003-1844-2>.
- [46] T. Durejko, J. Aniszewska, M. Ziętala, A. Antolak-Dudka, T. Czujko, R.A. Varin, V. Paserin, The application of globular water-atomized iron powders for additive manufacturing by a LENS technique, *Materials (Basel)* 11 (2018) 1–12, <https://doi.org/10.3390/ma11050843>.
- [47] B. Dutta, F.H. Sam Froes, The additive manufacturing (AM) of titanium alloys, *Titan. Powder Metall. Sci. Technol. Appl.* (2015) 447–468, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00024-1>.
- [48] M. Qian, F.H. Sam Froes (Eds.), *Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*, Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2015, <https://doi.org/10.1016/C2013-0-13619-7>.
- [49] C. Meacock, R. Vilar, Laser powder microdeposition of CP2 titanium, *Mater. Des.* 29 (2008) 353–361, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2007.01.033>.
- [50] H. Attar, S. Ehtemam-Haghighi, D. Kent, X. Wu, M.S. Dargusch, Comparative study of commercially pure titanium produced by laser engineered net shaping, selective laser melting and casting processes, *Mater. Sci. Eng. A* 705 (2017) 385–393, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.08.103>.
- [51] F. Arias-González, J. del Val, R. Comesaña, J. Penide, F. Lusquiños, F. Quintero, A. Riveiro, M. Boutinguiza, F.J. Gil, J. Pou, Microstructure and crystallographic texture of pure titanium parts generated by laser additive manufacturing, *Met. Mater. Int.* 24 (2018) 231–239, <https://doi.org/10.1007/s12540-017-7094-x>.
- [52] M.J. (The H.G.C. Donachie), *Titanium a technical guide*, 2nd Editio, ASM International, 1988.
- [53] ASTM, Standard Specification for Titanium and Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium Alloy Powders for Coatings of Surgical Implants 1, *Astm. i.*, 2015, pp. 1–4, <https://doi.org/10.1520/F1580-07.2>.
- [54] L.M. Gammon, R.D. Briggs, J.M. Packard, K.W. Batson, R. Boyer, C.W. Domby, Metallography and microstructures of titanium and its alloys, *Mater. Park. OH ASM Int.* 2004 (9) (2004) 899–917, <https://doi.org/10.1361/asmhba0003779>.
- [55] H. Attar, K.G. Prashanth, A.K. Chaubey, M. Calin, L.C. Zhang, S. Scudino, J. Eckert, Comparison of wear properties of commercially pure titanium prepared by selective laser melting and casting processes, *Mater. Lett.* 142 (2015) 38–41, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.156>.
- [56] H. Attar, M. Calin, L.C. Zhang, S. Scudino, J. Eckert, Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of commercially pure titanium, *Mater. Sci. Eng. A* 593 (2014) 170–177, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.038>.
- [57] D. Gu, Y.C. Hagedorn, W. Meiners, G. Meng, R.J.S. Batista, K. Wissenbach, R. Poprawe, Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium, *Acta Mater.* 60 (2012) 3849–3860, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.04.006>.
- [58] AWS D17.1/D17.1M:2010-AMD1 Specification for Fusion Welding for Aerospace Applications, American Welding Society, 2010.
- [59] V. Amigó, J.J. Candel, J.M. Amado, A. Yañez, Evaluación de la oxidación superficial de recubrimientos de Ti6Al4V obtenidos por recubrimiento por láser, *Rev. Metal.* 46 (2011) 13–18, <https://doi.org/10.3989/revmetalm.02xiipms>.
- [60] Z. Sun, I. Annergren, D. Pan, T. Mai, Effect of laser surface remelting on the corrosion behavior of commercially pure titanium sheet, *Mater. Sci. Eng. A* 345 (2003) 293–300, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00477-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00477-X).
- [61] M.R. Amaya-Vazquez, J.M. Sánchez-Amaya, Z. Boukha, F.J. Botana, Microstructure, microhardness and corrosion resistance of remelted TiG2 and Ti6Al4V by a high power diode laser, *Corros. Sci.* (2012), <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.11.006>.

Characterization of TiNb Alloys Obtained in situ by Laser Metal Deposition

J.M. Amado¹, A. Carballo¹, J.N. Montero¹, A. Vicente-Escuder², M.J. Tobar¹, V. Amigo², A. Yañez¹

¹Department of Naval and Industrial Engineering. University of A Coruña. E-15403 Spain

²ITM Instituto de Tecnología de Materiales, UPV, Valencia, Spain

ABSTRACT

In this work, the feasibility of obtaining TiNb alloys from elemental Ti and Nb powders by means of a Laser Metal Deposition system is examined. During the process, Ti and Nb powders were mixed on-fly at different weight ratios in order to obtain Ti-25%Nb and Ti-45%Nb alloys after laser melting and cooling down. The deposited material was inspected and characterized in terms of microstructure and phase composition. A complete and uniform mixing between the two elements was observed by EBSD inspection. Examination of the samples showed, as expected, a clear phase change transition from α to α'' and β , as composition is changed from 0 to 25 and 45 % Nb. A refinement of the grain size of the 45% Nb samples was also observed as with respect to the 25% Nb ones.

1. INTRODUCTION

Titanium alloys are being extensively used as biomedical materials in virtue of their superior mechanical, physical and biological performance. Depending on the alloying components, the Ti alloys can vary their phase composition and thus their mechanical performance. Most used alloys up to now are those under the classification of Ti α (as CP Ti) and Ti $\alpha+\beta$ (as Ti6Al4V). The first contains neutral alloying elements or alpha stabilizers which stabilize the hcp α phase of Titanium. The second contains a combination of beta and alpha stabilizers, giving the alloy higher strength than that of α alloys. Recently many efforts are being made on the development of metastable Ti- β alloys, in which alloying elements stabilizing the bcc β phase of titanium are included, thus lowering the young's modulus of the alloy to values close to that of the cortical bone. More specifically, Ti-Nb alloys have been designed as excellent candidates for biomedical applications in view of their high strength and low young modulus combination. According to the Ti-Nb phase diagram (Moffat & Kattner, (1988)) two stable phases (α and β) and several metastable phases (α' , α'' and ω) may appear on the TiNb alloy depending on the Nb content and forming procedure. It is accepted (Firm et al., (1994)) that for Nb contents higher than approximately 40%(wt.) the β phase can be retained into a metastable state. Below this value, the alloy may present a martensitic transformation upon fast cooling. Thereof, in these conditions, the alloy may show a mixture α , α' , α'' , ω , β phases depending on the Nb content of the material.

Several research works on the properties of Ti-Nb alloys at different Nb/Ti ratios have been presented in the last years. Many of them involved the inspection of TiNb samples obtained by conventional casting techniques as those of Lee et al., (2002), Hon et al., (2003) Banumathy et al., (2011), Cremasco et al., (2011) or Han et al., (2015). With the advent of 3D additive manufacturing (Dutta & Sam Froes, (2015)), new studies are being reported on the development of TiNb alloys by means of laser based fabrication technologies. Most relate to the use of powder bed fusion systems (SLM, SLS), where a powder layer is scanned and melted with the laser source. Schwab et al., (2015) used atomized powders obtained from a melted Ti45Nb ingot. Alternatively, Fischer et al., (2016) and Wang et al., (2017) reported on the characteristics of the TiNb alloys obtained in-situ when using a mixture of powders at selected elemental compositions is used as precursor material. However, few results can be found on the use of Directed Energy Deposition technologies (DMD, LENS, laser cladding.) as additive fabrication of TiNb samples. In this method, instead of scanning on a powder bed, the material is continuously feeded and injected onto the laser metlpool by means of an auxiliary shroud gas. Only Fallah et al., (2010) and Fischer et al., (2017) informed, respectively, on the properties of Ti45Nb alloy and Ti26.5Nb alloys deposited by laser cladding. In their process, a premixture of elemental powders with the referred proportions was used in the first case, while atomized powders with the selected composition was used in the second case.

This work aims to provide additional knowledge and expertise about the use of DMD technologies in the development of TiNb alloys. Samples of Ti25Nb and Ti45Nb alloys were elaborated in-situ by means of laser metal deposition and starting from a mixture of elemental Ti and Nb powders. Unlike in the previous works already mentioned, and what constitutes a novelty in our case, the TiNb material is not feeded as a premixed powder with the targeted composition. Instead, the Ti and Nb powders are independently feeded and conducted to the injection nozzle where they mix on-fly, before melting and solidifying under

the laser beam. The weight composition of the deposited TiNb sample should then correspond, after proper calibration, to the settings of the respective Ti and Nb feeding rates. In this way, the composition of the alloy can fast and easily be changed along the process, allowing for further developments on functionally graded compositions across the build part. Current results, which are presented in this paper, investigate the feasibility of the method in terms of the properties of the developed TiNb alloys, i.e., uniformity in element composition, microstructural features and phase distribution.

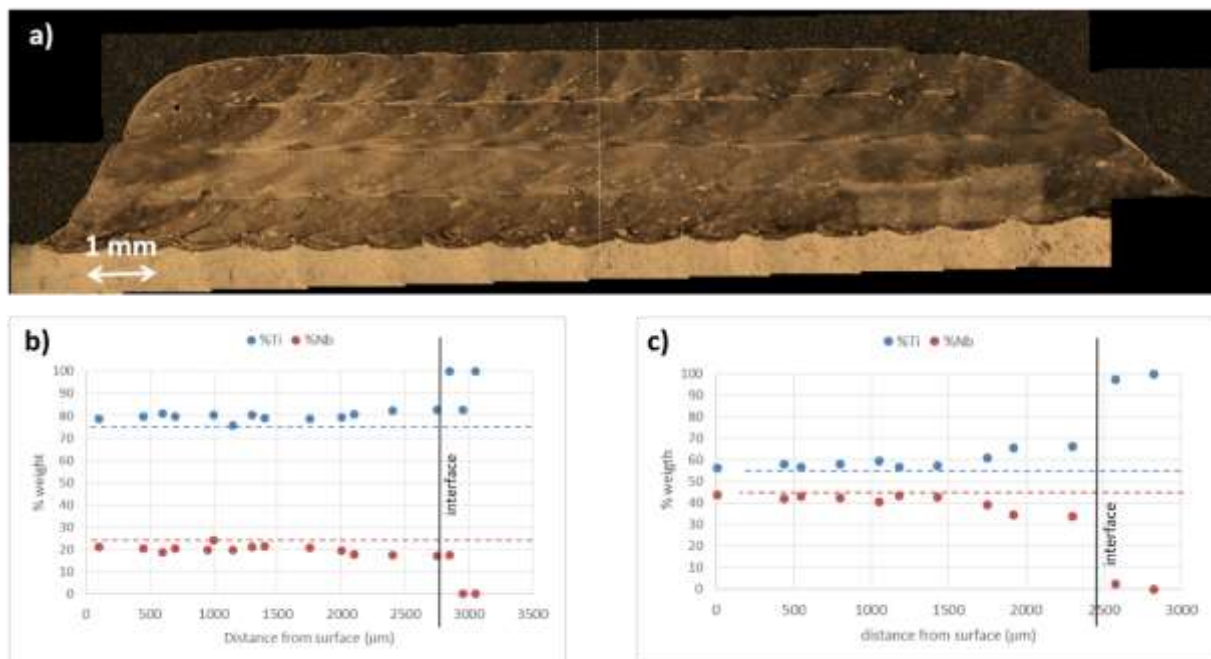
2. EXPERIMENTAL

Laser processing was performed by means of a 2kW Nd-YAG (ROFIN-SINAR) laser system equipped with a tree jet cladding nozzle (Fraunhofer ILT) designed for coaxial powder feeding. TiNb samples of approximate 15 x15 x 2,5 mm³ dimensions were built upon a CP-Ti substrate by overlapping and overlaying single laser scans. Process parameters were set to 2000 W and 20 mm/s and 2 mm for the laser power and scan speed respectively, while the beam diameter was set to 2 mm on the working surface. A shroud gas of Ar₂ (20 l/min) was used during the process as shielding means, in order to prevent oxidation of the deposited material.

Pure Ti (spherical, gas atomized) and Nb (irregular, fused and crushed) powders as provided by TLS and HC Starck were used as base materials. Powder sizes were 5-45 µm for the Nb powder and 45-100 µm for the Ti one. The purity of the Ti powder complied with Titanium Grade 2. Powder feeding was carried out through a feeder system (SULZER METCO TWIN 10C) comprising two hoppers. Ti and Nb powders were independently stored in each of the hoppers. A customized control application allowed to set independent values of the rate of powder delivering so as to obtain the desired weighting ratios at the nozzle exit. In this way, TiNb alloys were deposited by laser fusing the projected material mixed on-fly with no previous mixing procedures. The Nb weight content of the samples were set to either 25% or 45%. In all cases, the total powder feeding rate was maintained constant at 6 mg/mm.

After deposition, TiNb samples were prepared for metallographic inspection. Elemental composition was analyzed by SEM-EDX. Phase composition was examined both by XRD and EBSD. EBSD was also used to characterize the grain size and morphology of the deposited material.

Figure 1 a) Optical view of the cross sectional cut of the deposited TiNb blocks. Measured Ti and Nb weight percentages by SEM-EDS along build-up direction in Ti25Nb (b) and Ti45Nb (c) samples



3. RESULTS AND DISCUSSION

Fig 1. a) shows an example of the cross sectional cut of the laser manufactured TiNb blocks. The result of the overlaying deposition of four layers is clearly visible. Also, the characteristic pattern of overlapping scans (about 20 per layer) can be noticed. Elemental composition as measured by SEM-EDS along the build-up direction (indicated by the dashed line on the picture) is displayed in Fig 1. b) and c). The composition of the Ti25Nb (b) shows weight percentages close to the target values, even if the Nb content is slightly below the 25%. This disagreement might be due to inaccuracies in the powder feeder

calibration procedure. The plot also shows a clear transition from the composition of the Ti substrate (100% Ti) to that of the deposited alloy, indicating a minimal dilution between them. It is to be noted the uniformity of the process results, as the measured composition is rather constant across the overlaying material. A similar outcome can be observed in the case of the Ti45Nb sample.

Element maps as those presented in Fig 2 a) and b) provides a deeper insight into the Ti and Nb elemental distribution of the produced alloys. A good intermixing between the two elements is observed, as indicated by their even distribution over the examined areas. Nevertheless, some variability in the Ti/Nb composition can be noticed which appears as a wavy pattern of different brightness. This is associated to the convective forces in the melt and local deviations of the material composition. More important, bright Nb points are clearly visible which correspond to unmelted powder grains. This issue gets more severe in the Ti45Nb sample, showing a larger amount of pure Nb particles. At this point, the quite dissimilar melting points of Ti and Nb (1933 K and 2750 K) should be recalled. It is evident that the laser energy applied in the process, while high enough to rise the temperature of the projected powder above their respective melting points, should be increased in order to guarantee the complete melting of all the Nb powder grains. In consequence, it is to be expected an increase in the number of unmelted particles with the augmentation of the relative Nb/Ti weight ratio.

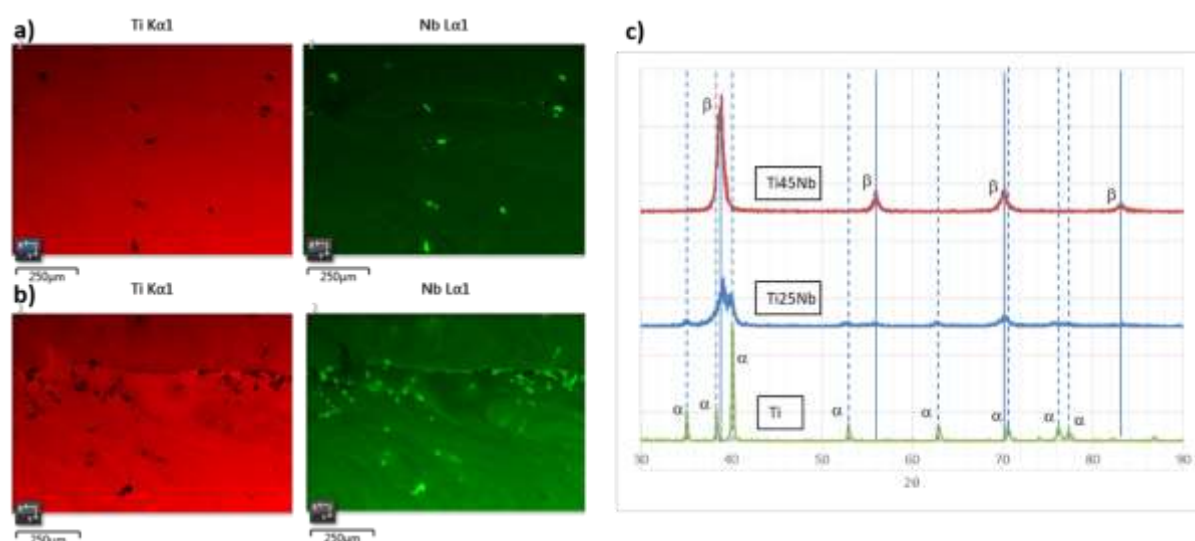


Figure 2 Element EDS maps of Ti and Nb in a) Ti25Nb and b) Ti45Nb samples. c) XRD diffractograms corresponding to samples made of pure titanium, Ti25Nb and Ti45Nb

As for the phase composition, the XRD diffractograms of the two kind of deposited alloys are displayed in Fig 2 c). Here, the analysis of a sample obtained with a 100% Ti content in the powder is also shown for comparison. As expected, the pure Ti samples show the characteristic peaks of the α phase. As the Nb content is raised to 25%, peaks corresponding to the β phase of Titanium can be distinguished in the diffraction pattern, indicating the $\alpha+\beta$ character of the Ti25Nb alloy. When the Nb content of the powder is increased to a 45%, the α phase is suppressed, which suggest the formation of a solid β (Nb,Ti) solution for the Ti45Nb alloy. As noted in the introduction, the equilibrium phase diagram for the TiNb system predicts the formation of a (metastable) β phase at room temperature for more than 40% (wt.) Nb. Therefore, our results agree with theoretical expectations and confirm the in-situ formation of a β type TiNb Alloy.

According to the phase diagram, the composition of the Ti25Nb sample corresponds to that of a $\alpha+\beta$ type alloy. The XRD diffractogram of the sample, shown in Fig 2 c), confirms this fact but does not provide with information on the particular phase (α , α' , α'') formed upon cooling. Inspection by EBSD was performed in order to discriminate between phases. The EBSD results obtained for the two alloys are shown in Fig 3 a) (Ti25Nb) and b) (Ti45Nb). At the left are shown the areas under examination. The corresponding phase maps are displayed at the center of the figure. The Ti45Nb alloy presents a uniform bcc β phase composition, except at some places where residuals of the hexagonal Ti α phase are found. These are sitting on the line between overlaid layers, where lack of bonding can be found due to insufficient laser energy. Thus, the hex α phase should correspond to incomplete melting of the precursor Ti powder. The map of the Ti25Nb sample reveals a mixture of β and α'' phases, thus it can be concluded that the alloy has suffered a martensitic transformation upon cooling down. Our results agree with those of Lee et al., (2002) and Banumathy et al., (2011) who observed a change from the

acicular α' to the orthorhombic α'' martensitic phase in cast TiNb samples for Nb contents exceeding approximately 12%(wt).

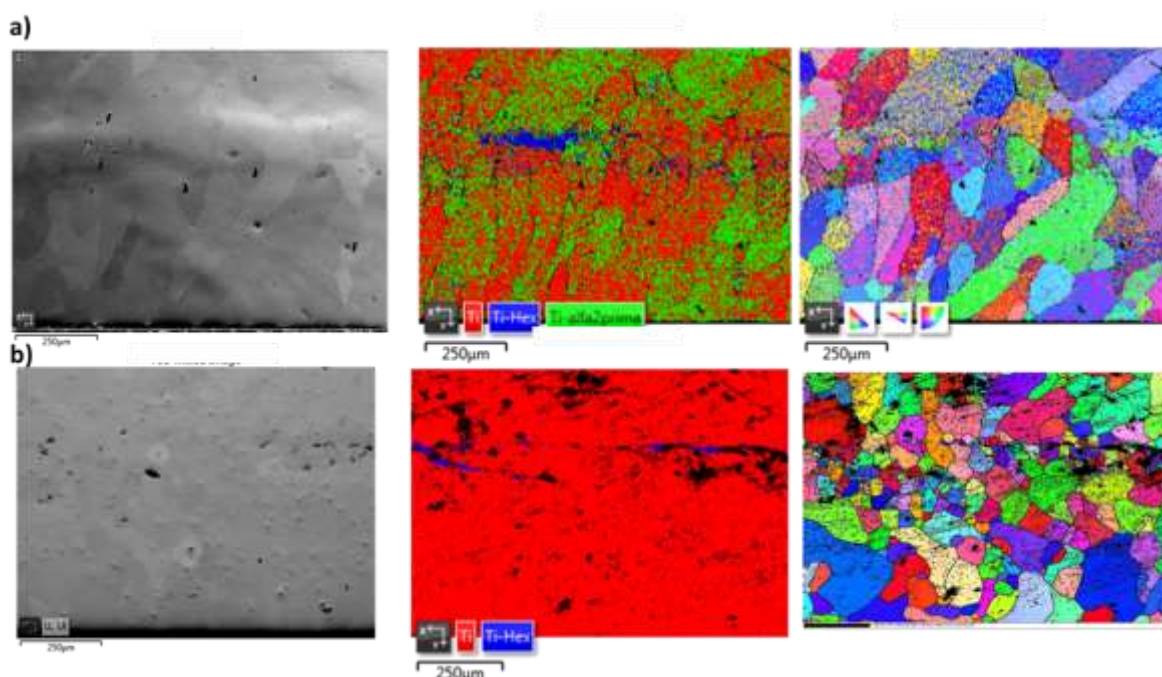


Figure 3 EBSD maps on the a) Ti25Nb and b) Ti45Nb alloys. Center: Phase distribution on examined area showed at the left. Right: Grain maps

Pictures at the right of Fig 3 present EBSD maps showing grain boundaries for the two samples. Elongated grains are observed in the Ti25Nb alloy, in the direction on the thermal gradients. The elongation seems less significant in the Ti45Nb alloy, showing a more equiaxed symmetry accompanied by a certain grain size reduction. Given that laser processing parameters used in the production of the two alloys were the same, no significant differences are to be expected in the profiles of their thermal histories. Therefore, the question is raised on whether the addition of niobium in Ti solid solution has a grain refinement effect, which would agree with similar results obtained by Wang et al., (2017).

4. CONCLUSIONS

TiNb alloys (at 25 (wt.)% and 45%(wt) Nb) were developed by laser metal deposition. Elemental powders mixed “on-fly” were used in the process, which produced the targeted elemental composition uniformly along and across the deposited material. Phase identification was performed which assessed the predicted composition according to the Ti-Nb diagram. The β phase was completely retained for the Ti45Nb, while for the Ti25Nb alloy a combination of the β and α'' phases was encountered, which suggested the $\beta \rightarrow \alpha''$ martensitic transformation due to fast cooling. Also, and in agreement with results reported by other authors, a grain refinement effect was observed by increasing the Nb content of the alloy.

5. BIBLIOGRAPHY

- Banumathy, S., Prasad, K. S., Mandal, R. K., & Singh, A. K. (2011). Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti – Nb alloys. *Bull. Mater. Sci.*, 34(7), 1421–1434.
- Cremasco, A., Andrade, P. N., Contieri, R. J., Lopes, E. S. N., Afonso, C. R. M., & Caram, R. (2011). Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti-Nb alloy. *Materials and Design*, 32(4), 2387–2390. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.012>
- Dutta, B., & Sam Froes, F. H. (2015). The additive manufacturing (AM) of titanium alloys. *Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*, 447–468. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00024-1>
- Fallah, V., Corbin, S. F., & Khajepour, A. (2010). Process optimization of Ti-Nb alloy coatings on a Ti-6Al-4V plate using a fiber laser and blended elemental powders. *Journal of Materials Processing Technology*, 210(14), 2081–2087. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.07.030>
- Firm, K., Boyer, R., & Welsch, G. (1994). *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. ASM International: Materials Park, OH.

- <https://doi.org/http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045782504000313>
- Fischer, M., Joguet, D., Robin, G., Peltier, L., & Laheurte, P. (2016). In situ elaboration of a binary Ti-26Nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders. *Materials Science and Engineering C*, 62, 852–859. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.02.033>
- Fischer, M., Laheurte, P., Acquier, P., Joguet, D., Peltier, L., Petithory, T., ... Mille, P. (2017). Synthesis and characterization of Ti-27.5Nb alloy made by CLAD® additive manufacturing process for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 75, 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.060>
- Han, M. K., Kim, J. Y., Hwang, M. J., Song, H. J., & Park, Y. J. (2015). Effect of Nb on the microstructure, mechanical properties, corrosion behavior, and cytotoxicity of Ti-Nb alloys. *Materials*, 8(9), 5986–6003. <https://doi.org/10.3390/ma8095287>
- Hon, Y.-H., Wang, J.-Y., & Pan, Y.-N. (2003). Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys. *Materials Transactions*, 44(11), 2384–2390. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.2384>
- Lee, C. M., Ju, C. P., & Chern Lin, J. H. (2002). Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *Journal of Oral Rehabilitation*, 29(4), 314–322. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2842.2002.00825.x>
- Moffat, D. L., & Kattner, U. R. (1988). The stable and metastable Ti-Nb phase diagrams. *Metallurgical Transactions A*, 19(10), 2389–2397. <https://doi.org/10.1007/BF02645466>
- Schwab, H., Prashanth, K., Löber, L., Kühn, U., & Eckert, J. (2015). Selective Laser Melting of Ti-45Nb Alloy. *Metals*, 5(2), 686–694. <https://doi.org/10.3390/met5020686>
- Wang, Q., Han, C., Choma, T., Wei, Q., Yan, C., Song, B., & Shi, Y. (2017). Effect of Nb content on microstructure, property and in vitro apatite-forming capability of Ti-Nb alloys fabricated via selective laser melting. *Materials and Design*, 126, 268–277. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.026>



Lasers in Manufacturing Conference 2017

Surface oxidation of Titanium by cw-Nd:YAG laser

A. Rodríguez^{*}, J.N. Montero, J.M. Amado, M.J. Tobar, A. Yáñez

Universidade da Coruña, Dpto. Ingeniería Industrial II, Ferrol, E-115403, Spain

Abstract

Titanium oxide coatings present interesting properties, as high chemical stability, biocompatibility, very good adhesion and excellent mechanical properties, which makes them very attractive for several applications, as medical implants or tools used in corrosive and aggressive environments. Moreover, due to the generation of the oxide layer, the surface is colored, which makes the coatings useful for decorative applications.

One of the techniques that can be used to achieve the oxidation of titanium is the laser oxidation treatment. The properties and color of the oxide layers obtained will depend on the laser beam parameters and those of the environment.

In this work surface oxidation of Titanium was performed by means of a Nd:YAG laser ($\lambda = 1064$ nm) in continuous wave mode under air environment. The effect of the process parameters on the oxide color and on the layer thickness growth was studied. A three dimensional heat FEM model coupled with an oxidation kinetics law was used to predict the oxide growth and the resultant color. The experimental and the numerical results obtained were compared in order to verify the model.

Keywords: Surface treatment; Laser oxidation; Titanium; Numerical simulation.

1. Introduction

Titanium and its alloys have a large number of applications in a wide range of industries, from pigments to aerospace or medical applications, Leyens. C and Peters. M, 2003. In particular if titanium surfaces are exposed to air they form an oxide passive layer which has interesting properties for biomedical applications,

^{*} Corresponding author. Tel.: +34-981-337-400.
E-mail address: angel.rcarballo@udc.es .

as it improves corrosion resistance and enhances osseo integration in body implants. Since the surfaces are colored due to the presence of the oxide layer they can also be used for decorative purposes.

Various oxidation methods exist as anodization, chemical treatments or thermal oxidation. Laser oxidation is a type of thermal oxidation which has some advantages as being a simple technique, having high processing speeds and being a highly localized and flexible technique.

Usually, laser oxidation is performed with pulsed lasers by accumulating pulses on the sample surface, Antonczak, A.J. et al.; Jwad, T., 2016. In this work laser oxidation has been performed in CP Ti with a Nd:YAG continuous wave laser by processing the surface line by line. Also a numerical model capable of predicting the resultant oxide thickness and color under certain process parameters has been developed. The results of the simulations have been compared with the experimental results.

2. Experimental setup

The laser metal deposition system is composed of a continuous wave diode pumped Nd:YAG laser (Rofin DY022) with a maximum power of 2200 W. Laser is sent through a fiber to the focusing optics system installed in a ABB IRB2400 six axis robot arm. A custom application controls and monitors all the steps of the process. Programming commands are transmitted via ftp and loaded into the ABB motion controller. Once loaded, the controller takes upon the movement of the robot according to the programmed speed and trajectory. It also sends the required voltage signals for switching on the laser and sets the required laser power level during the process.

In this work CP Ti samples have been oxidized in air with a Nd:YAG laser in continuous wave mode. The areas scanned were irradiated using parallel lines. The samples have been smoothed with sandpaper and cleaned before processing. The parameters need to be chosen carefully in order to avoid the possible melting due to overheating on the zone directly located under the center of the laser beam, circumstance not desirable for an oxidation treatment. Different process parameters: laser power, laser scan velocity, spot diameter and distance between lines have been tested to obtain different oxidation results.

3. Numerical model

When a metal exposed to air is heated by a laser beam, an oxide layer grows on the surface of the material. The growth of the oxide layer depends on the thermal cycle experimented by the points near the surface which is being irradiated. Therefore, to estimate the oxide growth is necessary to obtain the thermal field on the material at each time.

The numerical simulation presented in this work consists of three consecutive steps which are carried out for each time step along the duration of the laser treatment. First the temperature of the substrate is calculated, then the temperature field is used for the calculation of the oxide thickness and from the thickness values the color of the oxide can be determined at every point.

3.1. Thermal model

The temperature of the material during the laser processing is modeled by the three dimensional heat equation:

$$\frac{\partial(\rho(T)c(T)T)}{\partial t} - \nabla \cdot (k(T)\nabla T) = Q(t) \quad \text{in } \Omega \quad (1)$$

Subject to the boundary conditions:

$$T(x, t) = T_{\text{boundary}}(x, t)$$

$$k(T) \frac{\partial T}{\partial n} = -h (T - T_{\infty}) + q''$$

And initial conditions

$$T(x, 0) = T_0(x)$$

where T is the temperature (K), ρ the density (kg/m³), c the specific heat (J/K), k the thermal conductivity (W/(m K)), Q the volumetric heat generation (W/m³), h the film convection coefficient (W/(m²K)) and q'' the heat flux (W/m²).

The heat equation is numerically solved by the finite element method using the deal.II library, Bangerth, W. et al., 2007. The sample under irradiation is discretized in elements and the resultant system of equations is solved to obtain the nodal temperatures. The thermal properties of the material are considered to be dependent on the temperature; this makes the heat equation nonlinear and a Newton scheme is needed to solve it.

During the process, the laser beam provides the energy necessary to heat the substrate. For the simulation the beam is modeled as a moving gaussian flux acting on the surface of the substrate. The irradiance of the laser beam is given by:

$$I = \frac{2P}{\pi w^2} e^{-\frac{2r^2}{w^2}} \left(\frac{W}{m^2} \right) \quad (2)$$

where P is the laser power (W), w the radius at which the irradiance drops to $1/e^2$ of the maximum value (m) and r the radial distance to the center of the beam (m). The elements hit by the laser beam are automatically computed with a ray tracing algorithm and the heat flux is applied to the faces of the elements. The laser power is partially absorbed by the material through its absorption coefficient, which depends on the material, the characteristics of the surface and the temperature. When a layer of oxide is formed, the absorption of laser light is enhanced; therefore the absorption needs to be increased on the areas where a previous oxide layer exists. In the laser oxidation process there is no melting of the material, thus there is not melt pool fluid movement to be accounted for and the heat equation should model the temperature field quite well.

3.2. Oxide thickness model

Once the thermal field is computed the oxide growth can be calculated. The present model considers that the oxide growth follows a parabolic law, Kofstad. P et al., 1958:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y} \quad (3)$$

where y is the thickness of the oxide layer and k the parabolic rate constant. The kinetic constant k obeys the Arrhenius equation and it has the form:

$$k = k_0 * e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4)$$

where k_0 is the oxidation constant, Q (J) the activation energy of the oxidation reaction, R (J/(K mol)) the universal gas constant and T (K) the absolute temperature. The constants of the oxidation reaction k_0 and Q can be calculated experimentally using gravimetric analysis. In this work the oxidation constants are calculated from the gravimetric curves in Takayama, I., 1994. As seen in the equation (4) the kinetic constant depends on the temperature, thus the equation (3) can be integrated at each time step once the temperature field has been solved. Substituting equation (4) in equation (3) and integrating the resultant equation on a time step $[t_0, t_1]$ gives:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= \frac{k}{y} = \frac{k_0 * e^{\frac{-Q}{RT(t)}}}{y} \\ \int_{y_0}^{y_1} y dy &= \int_{t_0}^{t_1} k_0 e^{\frac{-Q}{RT(t)}} dt \\ \Delta y^2 &= 2k_0 \int_{t_0}^{t_1} e^{\frac{-Q}{RT(t)}} dt \end{aligned} \quad (5)$$

The solution of equation (5) gives the oxide growth in the time step. In order to simplify the integral of the right hand side, the temperature curve is assumed to have a linear profile within the time step, which is a plausible hypothesis if the time step is small. Using this simplification and rearranging the equation:

$$\Delta y^2 = 2k_0 \int_{t_0}^{t_1} e^{\frac{-Q}{R(T_0 + \frac{t-t_0}{t_1-t_0}(T_1-T_0))}} dt = 2k_0 \int_{t_0}^{t_1} e^{\frac{-Q}{at+b}} dt \quad (6)$$

where T_0 and T_1 are the temperatures at the beginning and at the end of the time step and the constants a and b are given by:

$$a = R \frac{T_1 - T_0}{t_1 - t_0} \quad b = R \left[T_0 - \frac{t_0(T_1 - T_0)}{t_1 - t_0} \right]$$

Finally, the solution of the equation (6) is:

$$\Delta y^2 = 2k_0 \frac{Q E_i \left(-\frac{Q}{b+at} \right) + (at+b)e^{-\frac{Q}{at+b}}}{a} \Bigg|_{t_0}^{t_1} \quad (7)$$

where E_i is the exponential integral. The equation (7) is evaluated at every node of the surface of the FEM model to obtain the oxide growth at those positions for the current time step. A fine mesh is needed to resolve the oxide, therefore an adaptive mesh refinement technique, as shown in the Fig. 1, has been used to refine the elements only in the oxidized area, which helps to reduce the computational burden.

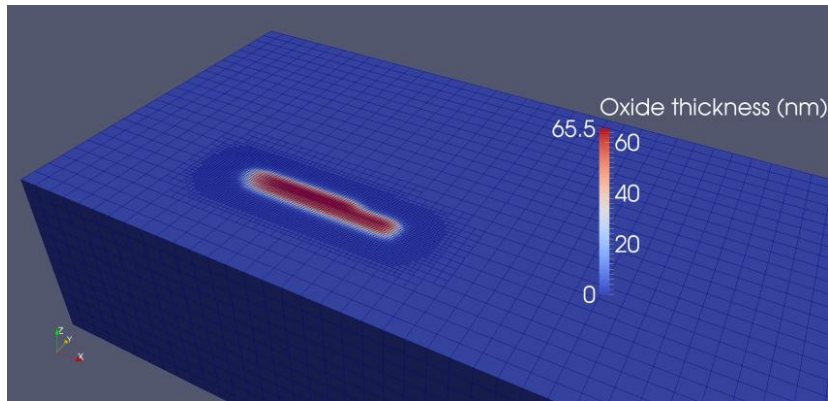


Fig. 1. Mesh used in a simulation and oxide thickness calculation.

3.3. Oxide color calculation

The colors seen on a titanium oxidized surface are caused by light interference taking place at the metal-oxide-air interfaces. Therefore the resultant color of the oxide depends on the thickness of the oxide film and on the refractive index of the mediums (air, oxide and titanium), Diamanti, M. V, et al. 2008. For the calculations the oxide layer is supposed to be almost entirely composed by TiO_2 . Under an illuminant D65, which roughly resembles the average midday light, and using an angle of incidence to the surface of 60° , the resultant colors relative to the oxide film thickness are shown in Fig. 2 .

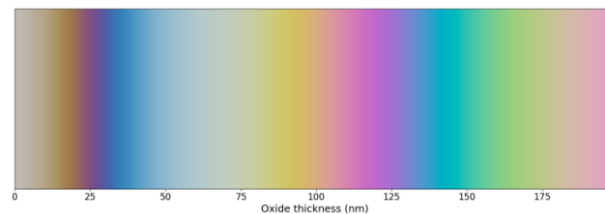


Fig. 2. Oxide color as function of oxide thickness.

4. Results

The oxide thickness depends on the thermal cycle experimented by the surface of the piece. By using a continuous wave laser the thermal process is much less localized than with a pulsed laser, which makes more difficult to achieve a homogeneous color across the treated surface.

In order to achieve a small heat affected zone a laser spot diameter of $w = 0.5 \text{ mm}$ has been used. To get a uniform oxide color the substrate can't overheat, as seen in the Fig. 3 (a), so the thermal cycle obtained in each laser individual scan should be similar, without producing a global rise in temperature. To accomplish this goal a high laser beam scanning speed of $v=300 \text{ mm/s}$ and a low laser power of $P = 210 \text{ W}$ have been chosen. The power could be further lowered but it is already close to the minimum power of the laser system used.

In this work, the distance between successive laser scans has been modified to obtain oxides of different colors, instead of changing the power and the scanning speed of the laser. As color changes are produced by

small variations in the oxide thickness of few nanometers, is difficult to find the right combinations of power and scanning speed with a continuous wave industrial laser which would yield the full color palette of the titanium oxide. If a pair of laser power and scanning speed is fixed and under the hypothesis that for those values the thermal field is the same for every line, increasing or decreasing the distance between lines will cause displacements in the color bar of Fig. 2. Thus, once a suitable power and speed pair is chosen, the other colors of the palette are easily obtained using this method.

This method is applied using the process parameters of Table 1 over six zones of a titanium plate of dimensions 15 x 15 x 3 mm. The distance between lines is set constant for each irradiated block, and is varied between 100 μm and 50 μm using decrements of 10 μm from the leftmost to the rightmost block. The results are shown in Fig. 3 (b).

Table 1. Process parameters

Process parameters	
Laser power (W)	210
v (mm/s)	300
Spot diameter (mm)	0.5
Distance between lines (μm)	100 - 50

If we compare the colors obtained in the sample with the color bar of the Fig. 2, it can be seen that we are sweeping the 30 – 125 μm thickness range. This is the range usually used when the titanium is colored because the colors correspondents to thicker layers, i.e. to the right on the color bar, tend to be less monochromatic. As the distance between lines is decreased, i.e. to the right on the Fig. 3 (b), the accumulated laser fluence on the surface is higher and thicker oxide layers are obtained, with the colors moving to the right of the color bar. Simulations have been carried out replicating the process parameters of the experiments shown below. The lines have been made shorter to reduce the simulation times, but this doesn't affect the results. The results are shown in Fig. 4. As it can be seen the simulated colors reproduce quite well the experimental results.

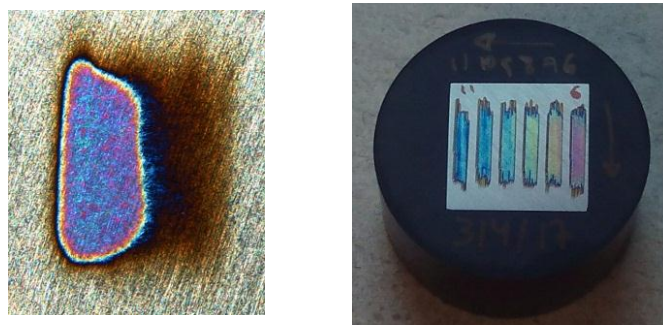


Fig. 3. (a) Inhomogeneous oxidized sample. (b) Sample of titanium irradiated. From left to right in order of decreasing distance between laser scans: 100 μm , 90 μm , 80 μm , 70 μm , 60 μm , 50 μm .

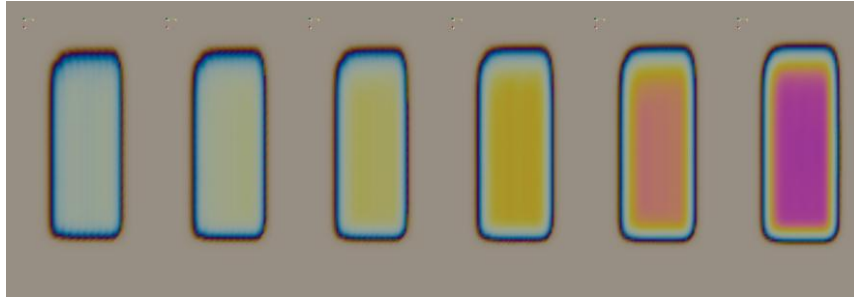


Fig. 4. Colors of areas oxidized calculated from the simulations. From left to right in order of decreasing distance between laser scans: 100 μm , 90 μm , 80 μm , 70 μm , 60 μm , 50 μm

In the Fig.5 microscope images of the samples are shown. In these images lines of two alternating colors can be clearly distinguished, which are blended by the eye when the image is not magnified. The presence of this pattern can be due two causes. On the one hand, when the division between the diameters of the laser spot and the distance between lines is not exact the laser doesn't irradiate the same number of times the entire surface. On the other hand due to the fact that the laser absorption is not the same in the Titanium that in the oxide, the energy absorbed through the layer is not uniform, which could also be responsible for the presence of alternating colors lines.

Changing the overlapping between laser scans produces different irradiance patterns, which in turn outputs different pairs of alternating colors. In Fig. 6 the color intensities along a line perpendicular to the beam scans are plotted for the samples of Fig. 3 (b). As it can be seen in the plots, the periods of the curves are coincident with the distance between adjacent laser lines. When the distance between lines is reduced the difference between the colors of consecutive lines gets smaller, an effect that can be appreciated in the intensity color profiles of the smallest distances, where the peaks and valleys are not clearly distinguishable.

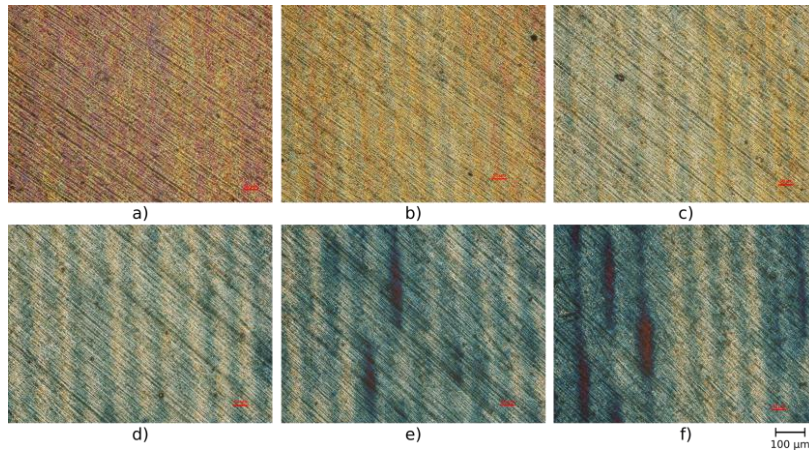


Fig. 5. Microscope images of the irradiated sample. The distance between laser lines are: (a) 50 μm ; (b) 60 μm ; (c) 70 μm ; (d) 80 μm , (e) 90 μm ; (f) 100 μm .

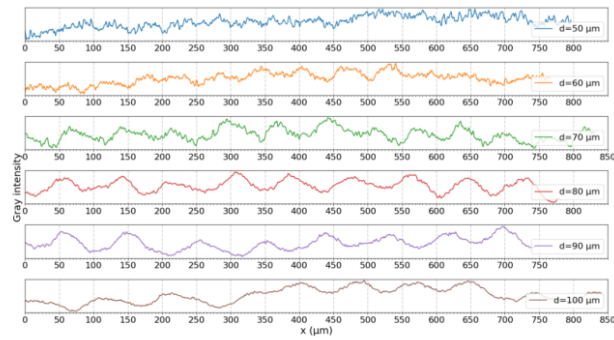


Fig. 6. Gray intensity profiles of the irradiated blocks.

The presence of alternating colors can be explained better looking at the graphs of the Fig. 7, where a series of consecutive beams (colored curves), each one representing the transversal irradiance of a beam scan, are shown. It is observed that each beam consists of a zone of high irradiance, which corresponds to the zone in which the preceding laser scans have created oxide and a zone of low irradiance in which the laser beam interacts with the pure titanium of the substrate.

The black line represents the summation of the irradiances of all the beams. When the oxide diameter is equal to the laser spot diameter, the difference in laser absorption doesn't affect the total irradiance. Otherwise there is a gap between beginnings and ends of irradiance zones, whose total summation is not constant. The pattern can also be seen in the simulations if the mesh used is fine enough to resolve the overlapping displacement between lines. This is shown in the Fig. 8, where a simulation with distance between lines of $d=150\ \mu\text{m}$ has been carried out. The layer is composed of lines of high and low fluence, similar to the effect seen in the microscope images.

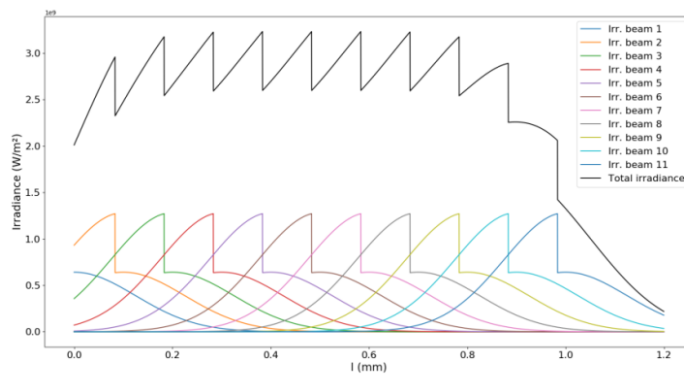


Fig. 7. Laser irradiance pattern.

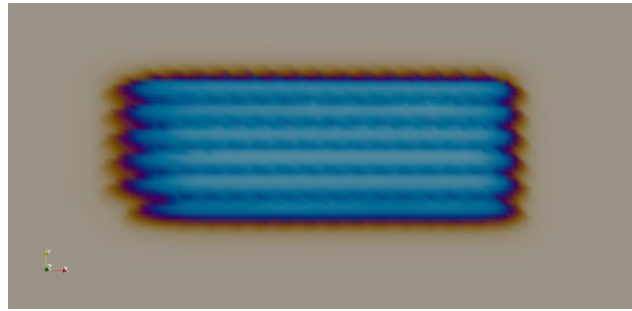


Fig. 8. Simulation with bands of alternating colors.

5. Conclusions

In this work CP Ti has been oxidized with a cw-Nd:YAG laser. Different colors have been obtained modifying the distance between parallel consecutive scans, and thus changing the mean energy deposited over the surface. A numerical model has been developed to simulate the laser oxidation process, using a finite element method to resolve the thermal field and the oxide thickness and color on the substrate. The colors obtained in the simulations closely resemble the ones obtained in the experiments.

The microscope images of the oxidized surfaces show a pattern of pairs of alternating colors. This pattern can be explained by a difference of the laser light absorption between the titanium and the oxide and by an inhomogeneous number of laser scans along the surface for some cases. This is consistent with the calculated fluence patterns and with fine simulations of the process.

Further study may establish continuous wave lasers as a viable alternative to the use of pulsed lasers for the oxidation of metallic parts.

References

- Leyens, C., Peters., M, 2003, Titanium and Titanium Alloys: Fundamental and Applications. Wiley-VCH, Germany
- Antonczak, A. J., Stepak, B., Koziol, P. E., Abramski, K. M, 2014, The influence of process parameters on the laser induced coloring of titanium, *Applied Physics A* 115, p. 1003
- Jwad, T., Deng, S., Butt, H., Dimov, S., 2016, Laser induced single spot oxidation of titanium, *Applied Surface Science* 387, p. 617
- Bangerth, W., Hartmann, R., Kanschä, G., deal.II – a general-purpose object-oriented finite element library, 2007, *ACM Transactions on Mathematical Software* 33, no. 4, article 24
- Kofstad, P., Hauffe, K., Kjöllesdal, H., 1958, Investigation on the Oxidation Mechanism of Titanium, *Acta Chemica Scandinavica* 12, p. 239
- Takayama I., 1994, Development of Oxidation Protective Coating for Titanium, *Nippon Steel Technical Report* 62, p. 57
- Diamanti, M. V, Del Curto, B., Pedferri M., Interference colors of thin oxide layers on titanium, *Color research and application* 33, i. 3, p. 221

Bibliografía

- [1] Jairo M Cordeiro y Valentim AR Barão. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? *Materials Science and Engineering: C*, 71:1201–1215, 2017.
- [2] Bengt Mjöberg, Einar Hellquist, Hans Mallmin, y Ulf Lindh. Aluminum, alzheimer’s disease and bone fragility. *Acta Orthopaedica Scandinavica*, 68(6):511–514, 1997.
- [3] Davide Zaffe, Carlo Bertoldi, y Ugo Consolo. Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, ti–6al–4v screws, hydroxyapatite granules. *Biomaterials*, 25(17):3837–3844, 2004.
- [4] Gerhard Welsch, Rodney Boyer, y EW Collings. *Materials properties handbook: titanium alloys*. ASM international, 1993.
- [5] US Geological Survey. Mineral commodity summaries 2019: Us geological survey. 2019.
- [6] NC Kothari. Recent developments in processing ilmenite for titanium. *International Journal of Mineral Processing*, 1(4):287–305, 1974.
- [7] Eldon R Poulsen y James A Hall. Extractive metallurgy of titanium: a review of the state of the art and evolving production techniques. *Jom*, 35(6):60–65, 1983.
- [8] Fathi Habashi. Handbook of extractive metallurgy, volume. *Light Metals*, 19(20):21–22, 1997.
- [9] Christoph Leyens y Manfred Peters. *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2003.
- [10] Takashi Saito. A cost-effective p/m titanium matrix composite for automobile use. *Advanced Performance Materials*, 2(2):121–144, 1995.
- [11] Celestino Veiga, JP Davim, y AJR Loureiro. Properties and applications of titanium alloys: a brief review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 32(2):133–148, 2012.
- [12] Donald M Brunette, Pentti Tengvall, Marcus Textor, y Peter Thomsen. *Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [13] Richard A Wood y Ronald J Favor. Titanium alloys handbook. Technical report, 1972.

- [14] Sheldon Lee Semiatin. *ASM Handbook, Volume 14A: Metalworking: Bulk Forming*, volume 14. ASM International, 2005.
- [15] ISO/ASTM 52900:2015 (ASTM F2792). Additive manufacturing - General principles - Terminology. Standard, Dec 2015.
- [16] Alokesh Pramanik. Problems and solutions in machining of titanium alloys. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 70(5-8):919–928, 2014.
- [17] David S Rickerby y Allan Matthews. *Advanced surface coatings: a handbook of surface engineering*. 1991.
- [18] AK Sharma. Anodizing titanium for space applications. *Thin Solid Films*, 208(1):48–54, 1992.
- [19] Jonathan R Lawrence y David Waugh. *Laser surface engineering: Processes and applications*. Elsevier, 2014.
- [20] Ani Zhecheva, Wei Sha, Savko Malinov, y Adrian Long. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface and Coatings technology*, 200(7):2192–2207, 2005.
- [21] Hiroaki Misawa y Saulius Juodkazis. *3D laser microfabrication: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [22] MP Fiorucci, AJ López, y A Ramil. Comparative study of surface structuring of biometals by uv nanosecond nd: Yvo4 laser. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 75(1-4):515–521, 2014.
- [23] Peter Schaaf. *Laser processing of materials: fundamentals, applications and developments*, volume 139. Springer Science & Business Media, 2010.
- [24] Eugene G Gamaly. *Femtosecond Laser-Matter Interaction: Theory, Experiments and Applications*. Jenny Stanford Publishing, 2011.
- [25] Tommaso Baldacchini, James E Carey, Ming Zhou, y Eric Mazur. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser. *Langmuir*, 22(11):4917–4919, 2006.
- [26] Bo Wu, Ming Zhou, Jian Li, Xia Ye, Gang Li, y Lan Cai. Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser. *Applied surface science*, 256(1):61–66, 2009.
- [27] Rui Vilar. *Laser surface modification of biomaterials: techniques and applications*. Woodhead Publishing, 2016.
- [28] K Miura Davis, Kiyotaka Miura, Naoki Sugimoto, y Kazuyuki Hirao. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. *Optics letters*, 21(21):1729–1731, 1996.
- [29] A Ancona, S Döring, C Jauregui, F Röser, J Limpert, S Nolte, y A Tünnermann. Femtosecond and picosecond laser drilling of metals at high repetition rates and average powers. *Optics letters*, 34(21):3304–3306, 2009.

- [30] Ehsan Toyserkani, Amir Khajepour, y Stephen F Corbin. *Laser cladding*. CRC press, 2004.
- [31] Rui M Vilar. Laser cladding. In *ALT'02 International Conference on Advanced Laser Technologies*, volume 5147, pages 385–392. International Society for Optics and Photonics, 2003.
- [32] C Leyens y E Beyer. Innovations in laser cladding and direct laser metal deposition. In *Laser Surface Engineering*, pages 181–192. Elsevier, 2015.
- [33] Lino Costa y Rui Vilar. Laser powder deposition. *Rapid prototyping journal*, 15(4):264–279, 2009.
- [34] DD Gu, Wilhelm Meiners, Konrad Wissenbach, y Reinhart Poprawe. Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms. *International materials reviews*, 57(3):133–164, 2012.
- [35] Edson Costa Santos, Masanari Shiomi, Kozo Osakada, y Tahar Laoui. Rapid manufacturing of metal components by laser forming. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 46(12-13):1459–1468, 2006.
- [36] Scott M Thompson, Linkan Bian, Nima Shamsaei, y Aref Yadollahi. An overview of direct laser deposition for additive manufacturing; part i: Transport phenomena, modeling and diagnostics. *Additive Manufacturing*, 8:36–62, 2015.
- [37] Nima Shamsaei, Aref Yadollahi, Linkan Bian, y Scott M Thompson. An overview of direct laser deposition for additive manufacturing; part ii: Mechanical behavior, process parameter optimization and control. *Additive Manufacturing*, 8:12–35, 2015.
- [38] YP Kathuria. Some aspects of laser surface cladding in the turbine industry. *Surface and Coatings Technology*, 132(2-3):262–269, 2000.
- [39] Steffen Nowotny, Siegfried Scharek, Eckhard Beyer, y Karl-Hermann Richter. Laser beam build-up welding: precision in repair, surface cladding, and direct 3d metal deposition. *Journal of Thermal Spray Technology*, 16(3):344–348, 2007.
- [40] L Sexton, S Lavin, G Byrne, y A Kennedy. Laser cladding of aerospace materials. *Journal of Materials Processing Technology*, 122(1):63–68, 2002.
- [41] EM Birger, GV Moskvitin, AN Polyakov, y VE Arkhipov. Industrial laser cladding: current state and future. *Welding International*, 25(03):234–243, 2011.
- [42] Gary K Lewis y Eric Schlienger. Practical considerations and capabilities for laser assisted direct metal deposition. *Materials & Design*, 21(4):417–423, 2000.
- [43] Tarak Amine, Joseph W Newkirk, y Frank Liou. An investigation of the effect of laser deposition parameters on characteristics of multilayered 316 l deposits. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 73(9-12):1739–1749, 2014.
- [44] Tarasankar DebRoy, HL Wei, JS Zuback, T Mukherjee, JW Elmer, JO Milewski, Allison Michelle Beese, A Wilson-Heid, A De, y W Zhang. Additive manufacturing of metallic components—process, structure and properties. *Progress in Materials Science*, 92:112–224, 2018.

- [45] B Dutta y Francis H Sam Froes. The additive manufacturing (am) of titanium alloys. In *Titanium powder metallurgy*, pages 447–468. Elsevier, 2015.
- [46] C Meacock y R Vilar. Laser powder microdeposition of cp2 titanium. *Materials & Design*, 29(2):353–361, 2008.
- [47] Hooyar Attar, Shima Ehtemam-Haghighi, Damon Kent, Xinhua Wu, y Matthew S Dargusch. Comparative study of commercially pure titanium produced by laser engineered net shaping, selective laser melting and casting processes. *Materials Science and Engineering: A*, 705:385–393, 2017.
- [48] Yi Rye Choi, Shi D Sun, Qianchu Liu, Milan Brandt, y Ma Qian. Influence of deposition strategy on the microstructure and fatigue properties of laser metal deposited ti-6al-4v powder on ti-6al-4v substrate. *International Journal of Fatigue*, 130:105236, 2020.
- [49] Desrilia Nursyifaulkhair, Nokeun Park, Eung Ryul Baek, y Sungwook Kim. Influence of cooling rate on volume fraction of α massive phase in a ti-6al-4v alloy fabricated using directed energy deposition. *Materials Letters*, 257:126671, 2019.
- [50] Abolfazl Azarniya, Xabier Garmendia Colera, Mohammad J Mirzaali, Saeed Sovizi, Flavio Bartolomeu, Wessel W Wits, Chor Yen Yap, Joseph Ahn, Georgina Miranda, Filipe Samuel Silva, et al. Additive manufacturing of ti-6al-4v parts through laser metal deposition (lmd): Process, microstructure, and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019.
- [51] Marina Samodurova, Ivan Logachev, Nataliya Shaburova, Olga Samoilova, Liudmila Radionova, Ramil' Zakirov, Kirill Pashkeev, Vyacheslav Myasoedov, Evgeny Trofimov, et al. A study of the structural characteristics of titanium alloy products manufactured using additive technologies by combining the selective laser melting and direct metal deposition methods. *Materials*, 12(19):3269, 2019.
- [52] YM Ren, X Lin, PF Guo, HO Yang, H Tan, J Chen, J Li, YY Zhang, y WD Huang. Low cycle fatigue properties of ti-6al-4v alloy fabricated by high-power laser directed energy deposition: Experimental and prediction. *International Journal of Fatigue*, 2019.
- [53] Esther T Akinlabi, Yasuhiro Okamoto, Martin Ruthandi Maina, Stephen A Akinlabi, Sisa Pityana, Monnamme Tlotleng, Ganiyat A Soliu, y Rasheedat M Mahmood. Laser metal deposition of titanium alloy (ti6al4v): A review. In *2019 International Conference on Engineering, Science, and Industrial Applications (ICESI)*, pages 1–5. IEEE, 2019.
- [54] Hao Deng, Longqing Chen, Wenbin Qiu, Zhou Zheng, Yi Tang, Zhendong Hu, Yongqiang Wei, Zuxi Xia, Guomin Le, Jun Tang, et al. Microstructure and mechanical properties of as-deposited and heat treated ti-5al-5mo-5v-3cr-1zr (ti-55531) alloy fabricated by laser melting deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 810:151792, 2019.
- [55] Jenny Cecilia Zambrano Carrullo, Juan Carlos Pereira Falcón, y Vicente Amigó Borrás. Influence of process parameters and initial microstructure on the oxidation resistance of ti48al2cr2nb coating obtained by laser metal deposition. *Surface and Coatings Technology*, 358:114–124, 2019.

- [56] Rasheedat M Mahamood, Esther T Akinlabi, Mukul Shukla, y Sisa Pityana. Laser metal deposition of ti6al4v: a study on the effect of laser power on microstructure and microhardness. 2013.
- [57] Sisa Pityana, Rasheedat M Mahamood, Esther Titilayo Akinlabi, y Mukul Shukla. Gas flow rate and powder flow rate effect on properties of laser metal deposited ti6al4v. 2013.
- [58] Gangxian Zhu, Dichen Li, Anfeng Zhang, Gang Pi, y Yiping Tang. The influence of laser and powder defocusing characteristics on the surface quality in laser direct metal deposition. *Optics & Laser Technology*, 44(2):349–356, 2012.
- [59] Iver E Anderson, Emma MH White, y Ryan Dehoff. Feedstock powder processing research needs for additive manufacturing development. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 22(1):8–15, 2018.
- [60] Andrew J Pinkerton y Lin Li. Process characteristics and effects of gas-and water-atomized stainless steel powders in laser-based rapid tooling. *Journal of Laser Applications*, 15(3):172–178, 2003.
- [61] Andrew J Pinkerton y Lin Li. Direct additive laser manufacturing using gas-and water-atomised h13 tool steel powders. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 25(5-6):471–479, 2005.
- [62] Tomasz Durejko, Justyna Aniszewska, Michał Ziętała, Anna Antolak-Dudka, Tomasz Czujko, Robert Varin, y Vlad Paserin. The application of globular water-atomized iron powders for additive manufacturing by a lens technique. *Materials*, 11(5):843, 2018.
- [63] Vanessa Seyda, Dirk Herzog, y Claus Emmelmann. Relationship between powder characteristics and part properties in laser beam melting of ti-6al-4v, and implications on quality. *Journal of Laser Applications*, 29(2):022311, 2017.
- [64] DM Bauer, K Dietrich, M Walter, P Forêt, F Palm, y G Witt. Effect of process gas and powder quality on aluminum alloys processed by laser based powder bed melting process. In *Proceedings of the International Solid Freeform Fabrication Symposium, Austin, TX, USA*, pages 8–10, 2016.
- [65] J Näkki, J Tuominen, y P Vuoristo. Effect of minor elements on solidification cracking and dilution of alloy 625 powders in laser cladding. *Journal of Laser Applications*, 29(1):012014, 2017.
- [66] R Colaco y R Vilar. On the influence of retained austenite in the abrasive wear behaviour of a laser surface melted tool steel. *Wear*, 258(1-4):225–231, 2005.
- [67] Peng-yu Lin, Yong-fu Zhu, Hong Zhou, Cheng-tao Wang, y Lu-quan Ren. Wear resistance of a bearing steel processed by laser surface remelting cooled by water. *Scripta Materialia*, 63(8):839–842, 2010.
- [68] Zhihui Zhang, Pengyu Lin, Hong Zhou, y Luquan Ren. Microstructure, hardness, and thermal fatigue behavior of h21 steel processed by laser surface remelting. *Applied Surface Science*, 276:62–67, 2013.

- [69] Z Sun, I Annergren, D Pan, y TA Mai. Effect of laser surface remelting on the corrosion behavior of commercially pure titanium sheet. *Materials Science and Engineering: A*, 345(1-2):293–300, 2003.
- [70] TM Yue, JK Yu, Z Mei, y HC Man. Excimer laser surface treatment of ti–6al–4v alloy for corrosion resistance enhancement. *Materials Letters*, 52(3):206–212, 2002.
- [71] A Lisiecki y A Klimpel. Diode laser surface modification of ti6al4v alloy to improve erosion wear resistance. *Archives of Materials Science and Engineering*, 32(1):5–12, 2008.
- [72] VM Weerasinghe, DRF West, y J De Damborenea. Laser surface nitriding of titanium and a titanium alloy. *Journal of materials processing technology*, 58(1):79–86, 1996.
- [73] AR Hamad, JH Abboud, FM Shuaeib, y KY Benyounis. Surface hardening of commercially pure titanium by laser nitriding: response surface analysis. *Advances in engineering software*, 41(4):674–679, 2010.
- [74] S Sathish, M Geetha, ND Pandey, C Richard, y R Asokamani. Studies on the corrosion and wear behavior of the laser nitrided biomedical titanium and its alloys. *Materials Science and Engineering: C*, 30(3):376–382, 2010.
- [75] MR Amaya-Vazquez, JM Sánchez-Amaya, Z Boukha, y FJ Botana. Microstructure, microhardness and corrosion resistance of remelted tig2 and ti6al4v by a high power diode laser. *Corrosion Science*, 56:36–48, 2012.
- [76] Jayasheelan Vaithilingam, Ruth D Goodridge, Richard JM Hague, Steven DR Christie, y Steve Edmondson. The effect of laser remelting on the surface chemistry of ti6al4v components fabricated by selective laser melting. *Journal of Materials Processing Technology*, 232:1–8, 2016.
- [77] Y Yao, X Li, YY Wang, W Zhao, G Li, y RP Liu. Microstructural evolution and mechanical properties of ti–zr beta titanium alloy after laser surface remelting. *Journal of Alloys and Compounds*, 583:43–47, 2014.
- [78] Juan José Candel, Jose Manuel Amado, Vicente Amigó, y María José Tobar. Effects of laser surface melting on ti–30nb–2sn sintered alloy. *Advanced Engineering Materials*, 19(6):1500640, 2017.
- [79] A Temmler, M Küpper, MA Walochnik, A Lanfermann, T Schmickler, A Bach, T Greifenberg, O Oreshkin, E Willenborg, K Wissenbach, et al. Surface structuring by laser remelting of metals. *J. Laser Appl*, 29(1), 2017.
- [80] A Lamikiz, JA Sanchez, LN López de Lacalle, y JL Arana. Laser polishing of parts built up by selective laser sintering. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 47(12-13):2040–2050, 2007.
- [81] Sundar Marimuthu, A Triantaphyllou, M Antar, D Wimpenny, H Morton, y M Beard. Laser polishing of selective laser melted components. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 95:97–104, 2015.

- [82] Tyler L Perry, Dirk Werschmoeller, Xiaochun Li, Frank E Pfefferkorn, y Neil A Duffie. Pulsed laser polishing of micro-milled ti6al4v samples. *Journal of Manufacturing Processes*, 11(2):74–81, 2009.
- [83] J Kumstel y B Kirsch. Polishing titanium-and nickel-based alloys using cw-laser radiation. *Physics procedia*, 41:362–371, 2013.
- [84] H Guleryuz y H Cimenoglu. Surface modification of a ti–6al–4v alloy by thermal oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 192(2-3):164–170, 2005.
- [85] Neide K Kuromoto, Renata A Simão, y Gloria A Soares. Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. *Materials Characterization*, 58(2):114–121, 2007.
- [86] H Szymanowski, A Sobczyk, M Gazicki-Lipman, W Jakubowski, y L Klimek. Plasma enhanced cvd deposition of titanium oxide for biomedical applications. *Surface and coatings technology*, 200(1-4):1036–1040, 2005.
- [87] Hirofumi Takikawa, Takaaki Matsui, Tateki Sakakibara, Avi Bendavid, y Philip J Martin. Properties of titanium oxide film prepared by reactive cathodic vacuum arc deposition. *Thin Solid Films*, 348(1-2):145–151, 1999.
- [88] Arkadiusz J Antończak, Łukasz Skowroński, Marek Trzcinski, Vasyl V Kinzhbalo, Łukasz K Łazarek, y Krzysztof M Abramski. Laser-induced oxidation of titanium substrate: Analysis of the physicochemical structure of the surface and sub-surface layers. *Applied Surface Science*, 325:217–226, 2015.
- [89] Sarah O’Hana, Andrew J Pinkerton, Kalsang Shoba, AW Gale, y L Li. Laser surface colouring of titanium for contemporary jewellery. *Surface Engineering*, 24(2):147–153, 2008.
- [90] Tahseen Jwad, Sunan Deng, Haider Butt, y S Dimov. Laser induced single spot oxidation of titanium. *Applied Surface Science*, 387:617–624, 2016.
- [91] Arkadiusz J Antończak, Bogusz Stepak, Paweł E Koziół, y Krzysztof M Abramski. The influence of process parameters on the laser-induced coloring of titanium. *Applied Physics A*, 115(3):1003–1013, 2014.
- [92] A Pérez Del Pino, P Serra, y JL Morenza. Oxidation of titanium through nd: Yag laser irradiation. *Applied surface science*, 197:887–890, 2002.
- [93] Martin Browne y PJ Gregson. Surface modification of titanium alloy implants. *Biomaterials*, 15(11):894–898, 1994.
- [94] A Wisbey, PJ Gregson, LM Peter, y M Tuke. Effect of surface treatment on the dissolution of titanium-based implant materials. *Biomaterials*, 12(5):470–473, 1991.
- [95] E Chicardi, C García-Garrido, María Jesús Sayagués, Y Torres, V Amigó, y C Aguilar. Development of a novel fcc structure for an amorphous-nanocrystalline ti-33nb-4mn (at. %) ternary alloy. *Materials Characterization*, 135:46–56, 2018.

- [96] Alireza Nouri, Xiaobo Chen, Yuncang Li, Yasuo Yamada, Peter D Hodgson, y Cui'e Wen. Synthesis of ti–sn–nb alloy by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering: A*, 485(1-2):562–570, 2008.
- [97] Abou Bakr Elshalakany, Shady Ali, A Amigó Mata, Ashraf K Eessaa, Prakash Mohan, TA Osman, y V Amigó Borrás. Microstructure and mechanical properties of ti–mo–zr–cr biomedical alloys by powder metallurgy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26(3):1262–1271, 2017.
- [98] Keivan A Nazari, Alireza Nouri, y Tim Hilditch. Mechanical properties and microstructure of powder metallurgy ti–xnb–ymo alloys for implant materials. *Materials & Design*, 88:1164–1174, 2015.
- [99] AV Kasimtsev, SN Yudin, SS Volodko, y AV Alpatov. Powder technology for manufacturing compact blanks of ti–nb–ta, ti–nb–zr alloys. *Non-ferrous Metals*, 45(2):29, 2018.
- [100] Angélica Amigó, Angel Vicente, Conrado RM Afonso, y Vicente Amigó. Mechanical properties and the microstructure of β ti–35nb–10ta–xfe alloys obtained by powder metallurgy for biomedical applications. *Metals*, 9(1):76, 2019.
- [101] A Amigó, CRM Afonso, V Stolyarov, D Gunderov, y V Amigó. Study of powder metallurgy β -ti alloy processed through high-pressure torsion. In *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings*, pages 1–6. The European Powder Metallurgy Association, 2016.
- [102] Krzysztof Pałka y Rafał Pokrowiecki. Porous titanium implants: A review. *Advanced Engineering Materials*, 20(5):1700648, 2018.
- [103] Luana Marotta Reis de Vasconcellos, Yasmin Rodarte Carvalho, Renata Falchetti do Prado, Luis Gustavo Oliveira de Vasconcellos, Mário Lima de Alencastro Graça, y Carlos Alberto Alves Cairo. Porous titanium by powder metallurgy for biomedical application: characterization, cell cytotoxicity and in vivo tests of osseointegration. *Biomedical engineering: technical applications in medicine. 1st ed. Rijeka: InTech*, pages 47–74, 2012.
- [104] Yadir Torres, JJ Pavón, I Nieto, y JA Rodríguez. Conventional powder metallurgy process and characterization of porous titanium for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 42(4):891–900, 2011.
- [105] Y Torres, P Trueba, J Pavón, I Montealegre, y JA Rodríguez-Ortiz. Designing, processing and characterisation of titanium cylinders with graded porosity: an alternative to stress-shielding solutions. *Materials & design*, 63:316–324, 2014.
- [106] B Vamsi Krishna, Susmita Bose, y Amit Bandyopadhyay. Low stiffness porous ti structures for load-bearing implants. *Acta biomaterialia*, 3(6):997–1006, 2007.
- [107] Kenzo Asaoka, Norihiko Kuwayama, Osamu Okuno, y Ishi Miura. Mechanical properties and biomechanical compatibility of porous titanium for dental implants. *Journal of biomedical materials research*, 19(6):699–713, 1985.
- [108] T Takeda, WM Steen, y DRF West. Laser cladding with mixed powder feed. In *International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics*, volume 1984, pages 151–158. LIA, 1984.

- [109] PJE Monson, WM Steen, y DRF West. Rapid alloy scanning by variable composition laser cladding. *LAMP*, 87:377–382, 1987.
- [110] PA Carvalho, N Braz, R Vilar, MM Pontinha, y MGS Ferreira. Characterization of co-ni-al alloys obtained by variable powder feed rates laser cladding. *LAMP*, 92:825–830.
- [111] M Ellis, DC Xaio, WM Steen, y C Lee. Variable composition laser cladding of copper alloys. In *Proceedings of the Thirtieth International MATADOR Conference*, pages 267–274. Springer, 1993.
- [112] CL Sexton, WM Steen KG Watkins, MGS Ferreira, RM Vilar, y P Carvalho. Laser multi powder feeder cladding system for variable composition analysis. In *AMPT'93 International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies, University College Dublin*, pages 1215–1224, 1993.
- [113] G Abbas y DRF West. Laser surface cladding of stellite and stellite-sic composite deposits for enhanced hardness and wear. *Wear*, 143(2):353–363, 1991.
- [114] MJ Tobar, C Alvarez, JM Amado, G Rodríguez, y A Yáñez. Morphology and characterization of laser clad composite ni-crbsi-wc coatings on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 200(22-23):6313–6317, 2006.
- [115] JM Amado, MJ Tobar, JC Alvarez, J Lamas, y A Yáñez. Laser cladding of tungsten carbides (spherotene®) hardfacing alloys for the mining and mineral industry. *Applied Surface Science*, 255(10):5553–5556, 2009.
- [116] Janne Nurminen, Jonne Näkki, y Petri Vuoristo. Microstructure and properties of hard and wear resistant mmc coatings deposited by laser cladding. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(2):472–478, 2009.
- [117] Katrin I Schwendner, Rajarshi Banerjee, Peter C Collins, Craig A Brice, y Hamish L Fraser. Direct laser deposition of alloys from elemental powder blends. *Scripta Materialia*, 45(10):1123–1129, 2001.
- [118] PC Collins, R Banerjee, y HL Fraser. The influence of the enthalpy of mixing during the laser deposition of complex titanium alloys using elemental blends. *Scripta Materialia*, 48(10):1445–1450, 2003.
- [119] PC Collins, R Banerjee, S Banerjee, y HL Fraser. Laser deposition of compositionally graded titanium–vanadium and titanium–molybdenum alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 352(1-2):118–128, 2003.
- [120] Martim Teixeira, Carole Loable, Amelia Almeida, Odila Florêncio, JS Fernandes, y Rui Vilar. Combinatorial laser-assisted development of novel ti-ta alloys for biomedical applications. In *International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics*, volume 2013, pages 34–42. LIA, 2013.
- [121] DL Moffat y UR Kattner. The stable and metastable ti-nb phase diagrams. *Metallurgical Transactions A*, 19(10):2389–2397, 1988.
- [122] Joanne L Murray. The nb- ti (niobium-titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 2(1):55–61, 1981.

- [123] DL Moffat y DC Larbalestier. The competition between martensite and omega in quenched ti-nb alloys. *Metallurgical Transactions A*, 19(7):1677–1686, 1988.
- [124] Yuelan Zhang, Huashan Liu, y Zhanpeng Jin. Thermodynamic assessment of the nb-ti system. *Calphad*, 25(2):305–317, 2001.
- [125] JJ Gutiérrez Moreno, M Bönisch, NT Panagiotopoulos, M Calin, DG Papageorgiou, A Gebert, J Eckert, GA Evangelakis, y Ch E Lekka. Ab-initio and experimental study of phase stability of ti-nb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 696:481–489, 2017.
- [126] Matthias Bönisch, Mariana Calin, Thomas Waitz, Ajit Panigrahi, Michael Zehetbauer, Annett Gebert, Werner Skrotzki, y Jürgen Eckert. Thermal stability and phase transformations of martensitic ti-nb alloys. *Science and technology of advanced materials*, 14(5):055004, 2013.
- [127] Matthias Bönisch, Ajit Panigrahi, Mariana Calin, Thomas Waitz, Michael Zehetbauer, Werner Skrotzki, y Jürgen Eckert. Thermal stability and latent heat of nb-rich martensitic ti-nb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 697:300–309, 2017.
- [128] A Josephine Prabha, S Raju, B Jeyaganesh, Arun Kumar Rai, Madhusmita Behera, M Vijayalakshmi, G Paneerselvam, y I Johnson. Thermodynamics of α to β phase transformation and heat capacity measurements in ti-15 at % nb alloy. *Physica B: Condensed Matter*, 406(22):4200–4209, 2011.
- [129] CM Lee, Chien-Ping Ju, y JH Chern Lin. Structure-property relationship of cast ti-nb alloys. *Journal of Oral Rehabilitation*, 29(4):314–322, 2002.
- [130] Yen-Huei Hon, Jian-Yih Wang, y Yung-Ning Pan. Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys. *Materials Transactions*, 44(11):2384–2390, 2003.
- [131] S Banumathy, KS Prasad, RK Mandal, y AK Singh. Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in ti-nb alloys. *Bulletin of Materials Science*, 34(7):1421–1434, 2011.
- [132] A Cremasco, PN Andrade, RJ Contieri, ESN Lopes, CRM Afonso, y R Caram. Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast ti-nb alloy. *Materials & Design*, 32(4):2387–2390, 2011.
- [133] Mi-Kyung Han, Jai-Youl Kim, Moon-Jin Hwang, Ho-Jun Song, y Yeong-Joon Park. Effect of nb on the microstructure, mechanical properties, corrosion behavior, and cytotoxicity of ti-nb alloys. *Materials*, 8(9):5986–6003, 2015.
- [134] Holger Schwab, Konda Prashanth, Lukas Löber, Uta Kühn, y Jürgen Eckert. Selective laser melting of ti-45nb alloy. *Metals*, 5(2):686–694, 2015.
- [135] Marie Fischer, David Joguet, Guillaume Robin, Laurent Peltier, y Pascal Laheurte. In situ elaboration of a binary ti-26nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders. *Materials Science and Engineering: C*, 62:852–859, 2016.

- [136] Qian Wang, Changjun Han, Tomasz Choma, Qingsong Wei, Chunze Yan, Bo Song, y Yusheng Shi. Effect of nb content on microstructure, property and in vitro apatite-forming capability of ti-nb alloys fabricated via selective laser melting. *Materials & Design*, 126:268–277, 2017.
- [137] Vahid Fallah, Stephen F Corbin, y Amir Khajepour. Process optimization of ti-nb alloy coatings on a ti-6al-4v plate using a fiber laser and blended elemental powders. *Journal of materials processing technology*, 210(14):2081–2087, 2010.
- [138] Marie Fischer, Pascal Laheurte, P Acquier, David Joguet, Laurent Peltier, Tatiana Petithory, Karine Anselme, y Pierre Mille. Synthesis and characterization of ti-27.5 nb alloy made by clad® additive manufacturing process for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 75:341–348, 2017.
- [139] Andrew J Pinkerton. Advances in the modeling of laser direct metal deposition. *J. Laser Appl*, 27(S1), 2015.
- [140] Jehnming Lin. Numerical simulation of the focused powder streams in coaxial laser cladding. *Journal of Materials Processing Technology*, 105(1-2):17–23, 2000.
- [141] Hui-shan Li, Xi-chen Yang, Jian-bo Lei, y Yun-shan Wang. A numerical simulation of movement powder flow and development of the carrier-gas powder feeder for laser repairing. In *Lasers in Material Processing and Manufacturing II*, volume 5629, pages 557–564. International Society for Optics and Photonics, 2005.
- [142] Srdja Zekovic, Rajeev Dwivedi, y Radovan Kovacevic. Numerical simulation and experimental investigation of gas-powder flow from radially symmetrical nozzles in laser-based direct metal deposition. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 47(1):112–123, 2007.
- [143] Heng Pan, Robert G Landers, y Frank Liou. Dynamic modeling of powder delivery systems in gravity-fed powder feeders. *Journal of manufacturing science and engineering*, 128(1):337–345, 2006.
- [144] Juansethi Ibarra-Medina y Andrew J Pinkerton. Numerical investigation of powder heating in coaxial laser metal deposition. *Surface Engineering*, 27(10):754–761, 2011.
- [145] I Tabernero, A Lamikiz, S Martinez, E Ukar, y LN López De Lacalle. Modelling of energy attenuation due to powder flow-laser beam interaction during laser cladding process. *Journal of materials processing technology*, 212(2):516–522, 2012.
- [146] F Hansen y WW Duley. Attenuation of laser radiation by particles during laser materials processing. *Journal of laser applications*, 6(3):137–143, 1994.
- [147] OO Diniz Neto, AM Alcalde, y R Vilar. Interaction of a focused laser beam and a coaxial powder jet in laser surface processing. *Journal of Laser Applications*, 19(2):84–88, 2007.
- [148] Yan-Lu Huang, Jian Liu, Nai-Heng Ma, y Jian-Guo Li. Three-dimensional analytical model on laser-powder interaction during laser cladding. *Journal of Laser Applications*, 18(1):42–46, 2006.

- [149] Juansethi Ibarra-Medina y Andrew J Pinkerton. A cfd model of the laser, coaxial powder stream and substrate interaction in laser cladding. *Physics Procedia*, 5: 337–346, 2010.
- [150] M Picasso, CF Marsden, JD Wagniere, A Frenk, y M Rappaz. A simple but realistic model for laser cladding. *Metallurgical and materials transactions B*, 25(2):281–291, 1994.
- [151] Alexander FH Kaplan, Bernhard Weinberger, y Dieter Schuoecker. Theoretical analysis of laser cladding and alloying. In *Lasers in Material Processing*, volume 3097, pages 499–506. International Society for Optics and Photonics, 1997.
- [152] J Powell, PS Henry, y WM Steen. Laser cladding with preplaced powder: analysis of thermal cycling and dilution effects. *Surface Engineering*, 4(2):141–149, 1988.
- [153] Andrew J Pinkerton y Lin Li. Modelling the geometry of a moving laser melt pool and deposition track via energy and mass balances. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(14):1885, 2004.
- [154] C Lalas, K Tsirbas, K Salontis, y G Chrysosolouris. An analytical model of the laser clad geometry. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 32(1-2):34–41, 2007.
- [155] JT Hofman, DF De Lange, B Pathiraj, y J Meijer. Fem modeling and experimental verification for dilution control in laser cladding. *Journal of Materials Processing Technology*, 211(2):187–196, 2011.
- [156] Ehsan Toyserkani, Amir Khajepour, y Steve Corbin. Three-dimensional finite element modeling of laser cladding by powder injection: effects of powder feedrate and travel speed on the process. *Journal of Laser Applications*, 15(3):153–160, 2003.
- [157] Mingzhong Hao y Yuwen Sun. A fem model for simulating temperature field in coaxial laser cladding of ti6al4v alloy using an inverse modeling approach. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 64:352–360, 2013.
- [158] AFAa Hoadley y Mb Rappaz. A thermal model of laser cladding by powder injection. *Metallurgical transactions B*, 23(5):631–642, 1992.
- [159] Panagiotis Michaleris. Modeling metal deposition in heat transfer analyses of additive manufacturing processes. *Finite Elements in Analysis and Design*, 86: 51–60, 2014.
- [160] Ehsan Toyserkani, Amir Khajepour, y Steve Corbin. 3-d finite element modeling of laser cladding by powder injection: effects of laser pulse shaping on the process. *Optics and lasers in engineering*, 41(6):849–867, 2004.
- [161] Shakeel Safdar, Andrew J Pinkerton, Lin Li, Mohammed A Sheikh, y Philip J Withers. An anisotropic enhanced thermal conductivity approach for modelling laser melt pools for ni-base super alloys. *Applied mathematical modelling*, 37(3): 1187–1195, 2013.

- [162] Masoud Alimardani, Ehsan Toyserkani, y Jan P Huissoon. Three-dimensional numerical approach for geometrical prediction of multilayer laser solid freeform fabrication process. *Journal of laser applications*, 19(1):14–25, 2007.
- [163] Atul Kumar, CP Paul, AS Padiyar, P Bhargava, G Mundra, y LM Kukreja. Numerical simulation of laser rapid manufacturing of multi-layer thin wall using an improved mass addition approach. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, 65(9):885–910, 2014.
- [164] N Pirch, S Keutgen, S Gasser, K Wissenbach, y I Kelbassa. Modeling of coaxial single and overlap-pass cladding with laser radiation. In *Proceedings of the 37th International MATADOR Conference*, pages 337–391. Springer Science & Business Media, 2012.
- [165] Václav Ocelík, O Nenadl, A Palavra, y J Th M De Hosson. On the geometry of coating layers formed by overlap. *Surface and Coatings Technology*, 242:54–61, 2014.
- [166] I Tabernero, A Lamikiz, E Ukar, S Martínez, y A Celaya. Modeling of the geometry built-up by coaxial laser material deposition process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 70(5-8):843–851, 2014.
- [167] G Palumbo, S Pinto, y L Tricarico. Numerical finite element investigation on laser cladding treatment of ring geometries. *Journal of materials processing technology*, 155:1443–1450, 2004.
- [168] Vaughan R Voller y C Prakash. A fixed grid numerical modelling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 30(8):1709–1719, 1987.
- [169] AD Brent, Vaughan R Voller, y KTJ Reid. Enthalpy-porosity technique for modeling convection-diffusion phase change: application to the melting of a pure metal. *Numerical Heat Transfer, Part A Applications*, 13(3):297–318, 1988.
- [170] YS Lee, M Nordin, SS Babu, y DF Farson. Influence of fluid convection on weld pool formation in laser cladding. *Weld. J*, 93(93):292s–300s, 2014.
- [171] X He y J Mazumder. Transport phenomena during direct metal deposition. *Journal of Applied Physics*, 101(5):053113, 2007.
- [172] Shaoyi Wen y Yung C Shin. Modeling of transport phenomena during the coaxial laser direct deposition process. *Journal of Applied Physics*, 108(4):044908, 2010.
- [173] L Han y FW Liou. Numerical investigation of the influence of laser beam mode on melt pool. *International journal of heat and mass transfer*, 47(19-20):4385–4402, 2004.
- [174] Juansethi Ibarra-Medina, Michael Vogel, y Andrew J Pinkerton. A cfd model of laser cladding: from deposition head to melt pool dynamics. *Proc. ICALEO'2011*, pages 23–27, 2011.
- [175] A Suárez, MJ Tobar, A Yáñez, I Pérez, Jesús Sampedro, V Amigó, y JJ Candel. Modeling of phase transformations of ti6al4 v during laser metal deposition. *Physics Procedia*, 12:666–673, 2011.

- [176] SM Kelly y SL Kampe. Microstructural evolution in laser-deposited multilayer ti-6al-4v builds: Part ii. thermal modeling. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35(6):1869–1879, 2004.
- [177] Wei Sha y Savko Malinov. *Titanium alloys: modelling of microstructure, properties and applications*. Elsevier, 2009.
- [178] V Fallah, M Amooezaei, N Provatas, SF Corbin, y A Khajepour. Phase-field simulation of solidification morphology in laser powder deposition of ti-nb alloys. *Acta Materialia*, 60(4):1633–1646, 2012.
- [179] Wenda Tan, Shaoyi Wen, Neil Bailey, y Yung C Shin. Multiscale modeling of transport phenomena and dendritic growth in laser cladding processes. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 42(6):1306–1318, 2011.
- [180] Alejandro Suárez Díaz. *Thermomechanical and metallurgical modelling of laser hardening and laser cladding processes*. PhD thesis, 2011.
- [181] AH Nickel, DM Barnett, y FB Prinz. Thermal stresses and deposition patterns in layered manufacturing. *Materials Science and Engineering: A*, 317(1-2):59–64, 2001.
- [182] R Jendrzewski, G Śliwiński, M Krawczuk, y W Ostachowicz. Temperature and stress during laser cladding of double-layer coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(6):3328–3334, 2006.
- [183] F Brückner, D Lepski, y E Beyer. Modeling the influence of process parameters and additional heat sources on residual stresses in laser cladding. *Journal of thermal spray technology*, 16(3):355–373, 2007.
- [184] M Labudovic, D Hu, y R Kovacevic. A three dimensional model for direct laser metal powder deposition and rapid prototyping. *Journal of materials science*, 38(1):35–49, 2003.
- [185] Youxiang Chew, John Hock Lye Pang, Guijun Bi, y Bin Song. Thermo-mechanical model for simulating laser cladding induced residual stresses with single and multiple clad beads. *Journal of Materials Processing Technology*, 224: 89–101, 2015.
- [186] Srdja Zekovic, Rajeev Dwivedi, y Radovan Kovacevic. Thermo-structural finite element analysis of direct laser metal deposited thin-walled structures. In *Proceedings SFF Symposium*,. Austin, TX, 2005.
- [187] A Suárez, JM Amado, MJ Tobar, A Yáñez, E Fraga, y MJ Peel. Study of residual stresses generated inside laser clad plates using fem and diffraction of synchrotron radiation. *Surface and Coatings Technology*, 204(12-13):1983–1988, 2010.
- [188] Carl Wagner. Beitrag zur theorie des anlaufvorgangs. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 21(1):25–41, 1933.
- [189] NFMN Cabrera y Nevill Francis Mott. Theory of the oxidation of metals. *Reports on progress in physics*, 12(1):163, 1949.

- [190] Albert T Fromhold Jr y Earl L Cook. Kinetics of oxide film growth on metal crystals: electron tunneling and ionic diffusion. *Physical Review*, 158(3):600, 1967.
- [191] RE Bedworth y NB Pilling. The oxidation of metals at high temperatures. *J Inst Met*, 29(3):529–582, 1923.
- [192] William McKewan y W Martin Fassell. High pressure oxidation rate of metals—copper in oxygen. *JOM*, 5(9):1127–1130, 1953.
- [193] Jian Li, JW Mayer, y EG Colgan. Oxidation and protection in copper and copper alloy thin films. *Journal of applied physics*, 70(5):2820–2827, 1991.
- [194] Carl Wagner y Karl Grunewald. Theory of the tarnishing process, iii. *Z. physik. Chem*, 40:455–475, 1938.
- [195] Earl A Gulbransen y Kenneth F Andrew. The kinetics of oxidation of high purity nickel. *Journal of the Electrochemical Society*, 101(3):128–140, 1954.
- [196] WL Phillips. Oxidation rates of pure and less pure nickel. *Journal of The Electrochemical Society*, 110(9):1014–1015, 1963.
- [197] WHJ Vernon, EI Akeroyd, y EG Stroud. The direct oxidation of zinc. *Journal of the Institute of Metals*, 65(2):301–343, 1939.
- [198] Earl A Gulbransen y Kenneth F Andrew. Kinetics of the reactions of zirconium with O_2 , N_2 and H_2 . *JOM*, 1(8):515–525, 1949.
- [199] K Östhagen y P Kofstad. Oxidation of zirconium and zirconium-oxygen alloys at 800° c. *Journal of the Electrochemical Society*, 109(3):204–207, 1962.
- [200] Per Kofstad y Svein Espevik. Low-pressure oxidation of niobium at 1200°–1700° c. *Journal of The Electrochemical Society*, 112(2):153–160, 1965.
- [201] Earl A Gulbransen y Kenneth F Andrew. Oxidation of niobium between 375° c and 700° c. *Journal of The Electrochemical Society*, 105(1):4–9, 1958.
- [202] Karl Hauffe. *Oxidation of metals*. 1965. New York: Plenum Press.
- [203] P. Kofstad, K. Hauffe, H. Kjöllesdal, P. Siekevitz, L. Ernster, y E. Diczfalussy. Investigation on the oxidation mechanism of titanium. *Acta Chemica Scandinavica*, 12:239–266, 1958. doi: 10.3891/acta.chem.scand.12-0239.
- [204] Tennyson Smith. Oxidation of titanium between 25 c and 400 c. *Surface Science*, 38(2):292–312, 1973.
- [205] I. Takayama. Development of oxidation protective coating for titanium. Technical Report 62, Nippon Steel, 1994.
- [206] M Martin, W Mader, y E Fromm. Oxidation of iron, aluminium and titanium films in the temperature range 50–200° c. *Thin Solid Films*, 250(1-2):61–66, 1994.
- [207] MI Arzuov, AI Barchukov, Fedor Vasilévich Bunkin, Nikolai Aleksandrovich Kirichenko, Vitalii I Konov, y BS Luk'yanchuk. Influence of interference effects in oxide films on the kinetics of laser heating of metals. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 9(3):281, 1979.

- [208] JL Jiménez Pérez, PH Sakanaka, MA Algatti, JG Mendoza-Alvarez, y A Cruz Orea. One-dimensional analytical model for oxide thin film growth on ti metal layers during laser heating in air. *Applied surface science*, 175:709–714, 2001.
- [209] MW Turner, PL Crouse, y L Li. Comparative interaction mechanisms for different laser systems with selected materials on titanium alloys. *Applied Surface Science*, 253(19):7992–7997, 2007.
- [210] Kai Chen, Y Lawrence Yao, y Vijay Modi. Numerical simulation of oxidation effects in the laser cutting process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 15(11):835–842, 1999.
- [211] Farida Hamadi, El Hachemi Amara, Djamila Bennaceur-Doumaz, R Boutaka, H Kellou, Kamel Bourai, A Noukaz, y R Beggar. Modeling of titanium oxide layer growth produced by fiber laser beam. In *Defect and Diffusion Forum*, volume 336, pages 11–18. Trans Tech Publ, 2013.
- [212] Olek C Zienkiewicz, Robert L Taylor, y Jian Z Zhu. *The finite element method: its basis and fundamentals*. Elsevier, 2005.
- [213] Susanne Brenner y Ridgway Scott. *The mathematical theory of finite element methods*, volume 15. Springer Science & Business Media, 2007.
- [214] Mats G Larson y Fredrik Bengzon. *The finite element method: theory, implementation, and applications*, volume 10. Springer Science & Business Media, 2013.
- [215] Dietrich Braess. *Finite elements: Theory, fast solvers, and applications in solid mechanics*. Cambridge University Press, 2007.
- [216] Christian Grossmann, Roos Hans-Görg, y Martin Stynes. *Numerical treatment of partial differential equations*. Springer, 2008.
- [217] D. Arndt, W. Bangerth, T. C. Clevenger, D. Davydov, M. Fehling, D. Garcia-Sanchez, G. Harper, T. Heister, L. Heltai, M. Kronbichler, R. M. Kynch, M. Maier, J.-P. Pelteret, B. Turcksin, y D. Wells. The `deal.II` library, version 9.1. *Journal of Numerical Mathematics*, 2019. doi: 10.1515/jnma-2019-0064. URL <https://dealii.org/deal91-preprint.pdf>. accepted.
- [218] W. Bangerth, R. Hartmann, y G. Kanschat. `deal.II` – a general purpose object oriented finite element library. *ACM Trans. Math. Softw.*, 33(4):24/1–24/27, 2007.
- [219] Antonio Carlos De Oliveira Miranda y Luiz Fernando Martha. Hierarchical template-based quadrilateral mesh generation. *Engineering with Computers*, 33(4):701–715, 2015. doi: 10.1007/s00366-014-0392-8.
- [220] M. Farrashkhalvat y J. P. Miles. *Basic structured grid generation with an introduction to unstructured grid generation*. Butterworth-Heinemann, 2003.
- [221] Hussam El Cheikh, Bruno Courant, J-Y Hascoët, y Ronald Guillén. Prediction and analytical description of the single laser track geometry in direct laser fabrication from process parameters and energy balance reasoning. *Journal of materials processing technology*, 212(9):1832–1839, 2012.

- [222] Yuze Huang, Mir Behrad Khamesee, y Ehsan Toyserkani. A new physics-based model for laser directed energy deposition (powder-fed additive manufacturing): From single-track to multi-track and multi-layer. *Optics & Laser Technology*, 109:584–599, 2019.
- [223] FX Gil Mur, D Rodriguez, y JA Planell. Influence of tempering temperature and time on the α' -ti-6al-4v martensite. *Journal of alloys and compounds*, 234(2):287–289, 1996.
- [224] Yajun Fan, Peng Cheng, Y Lawrence Yao, Z Yang, y K Eglund. Effect of phase transformations on laser forming of ti-6al-4v alloy. *Journal of Applied Physics*, 98(1):013518, 2005.
- [225] Maria V. Diamanti, Barbara Del Curto, y MariaPia Pedferri. Interference colors of thin oxide layers on titanium. *Color Research & Application*, 33(3):221–228, 2008. doi: 10.1002/col.20403.
- [226] Steven J. Byrnes. Multilayer optical calculations. *arXiv e-prints*, art. arXiv:1603.02720, Mar 2016.
- [227] ISO 11664-2:2007/ CIE S 014-2/E:2006. Colorimetry – Part 2: CIE standard illuminants. Standard, Vienna, Oct 2007.
- [228] Ma Qian y Francis H Froes. *Titanium powder metallurgy: science, technology and applications*. Butterworth-Heinemann, 2015.
- [229] Felipe Arias-González, Jesús del Val, Rafael Comesaña, Joaquín Penide, Fernando Lusquiños, Félix Quintero, Antonio Riveiro, Mohamed Boutinguiza, Francisco Javier Gil, y Juan Pou. Microstructure and crystallographic texture of pure titanium parts generated by laser additive manufacturing. *Metals and Materials International*, 24(1):231–239, 2018.
- [230] ASTM F1580. Standard Specification for Titanium and Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium Alloy Powders for Coatings of Surgical Implants. Standard, Nov 2018.
- [231] Hooyar Attar, Mariana Calin, LC Zhang, Sergio Scudino, y Jürgen Eckert. Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of commercially pure titanium. *Materials Science and Engineering: A*, 593:170–177, 2014.
- [232] Hooyar Attar, KG Prashanth, AK Chaubey, M Calin, Laichang C Zhang, S Scudino, y J Eckert. Comparison of wear properties of commercially pure titanium prepared by selective laser melting and casting processes. *Materials Letters*, 142:38–41, 2015.
- [233] Dongdong Gu, Yves-Christian Hagedorn, Wilhelm Meiners, Guangbin Meng, Rui João Santos Batista, Konrad Wissenbach, y Reinhart Poprawe. Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium. *Acta Materialia*, 60(9):3849–3860, 2012.
- [234] Vicente Amigó Borrás, Juan Jose Candel Bou, JM Amado, y A Yañez. Evaluación de la oxidación superficial de recubrimientos de ti6al4v obtenidos por recubrimiento por láser. *Revista de Metalurgia*, 46(Extraordinario):13–18, 2010.

- [235] A Perez Del Pino, JM Fernández-Pradas, P Serra, y JL Morenza. Coloring of titanium through laser oxidation: comparative study with anodizing. *Surface and coatings technology*, 187(1):106–112, 2004.
- [236] Kenneth C Mills. *Recommended values of thermophysical properties for selected commercial alloys*. Woodhead Publishing, 2002.